

SEP 10 1938

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**H. GEIGER**

109. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 20 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 25. JULI 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

**Zeitschrift für Physik**

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-)Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.**

**Aufnahmebedingungen.**

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

**Richtlinien**

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

**Der Herausgeber: H. Geiger.**

## Neuartige Fluorometer \*).

Von **O. Maereks** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1938.)

Es werden zwei Fluorometeranordnungen angegeben, bei denen eine stehende Ultraschallwelle als Lichtunterbrecher dient. Die Bestimmung der Abklingzeit erfolgt bei der ersten Anordnung durch die Intensitätsänderung des abgelenkten Lichtes bei einer zweiten Durchstrahlung der Schallwelle. Hierbei ist ein variabler Lichtweg erforderlich. Dieser Lichtweg kommt bei der zweiten Anordnung in Fortfall, wodurch die Lichtausbeute verbessert und der Meßvorgang sehr vereinfacht wird. Als Analysator dient hier die Abbildung einer stroboskopisch beleuchteten fortschreitenden Schallwelle, deren Lage sich ändert, wenn die Beleuchtung einmal mit direktem und dann mit Fluoreszenzlicht vorgenommen wird. Die Lagenänderung gibt bei bekannter Unterbrechungsfrequenz direkt die Abklingzeit. Einige Meßergebnisse werden angegeben, die erzielte Meßgenauigkeit beträgt  $0,2 \cdot 10^{-9}$  sec.

*Einführung.* Die Bestimmung der Abklingzeit irgendwelcher Lumineszenzprozesse geschieht, von einigen nur speziell anwendbaren Methoden abgesehen, immer nach folgendem Prinzip: Die lumineszenzfähige Substanz wird durch periodisch unterbrochenes Licht zum Leuchten angeregt und die Verzögerung der Periode des emittierten Lichtes gegenüber der des eingestrahnten gemessen. Diese Verzögerung ist gleich der mittleren Abklingzeit, sofern die Dauer der Erregungsperiode groß gegenüber der Abklingzeit gewählt wurde<sup>1)</sup>.

Eine Vorrichtung, die die Messung von Abklingzeiten auf dieser Grundlage gestattet, wird als Fluorometer bezeichnet. Sie hat zwei Aufgaben zu erfüllen: Zunächst muß das zur Erregung dienende Licht mit einer bekannten, konstanten Frequenz periodisch unterbrochen werden, ein Vorgang, der im folgenden als Lichtmodulation bezeichnet werden soll. Dann muß das Fluorometer die Verzögerung der Periode des emittierten Lichtes gegenüber der des eingestrahnten meßbar anzeigen, d. h. das zeitliche Nacheinander beider Prozesse in ein räumliches Nebeneinander umwandeln. Hier ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, die jedoch alle in dem Punkt übereinstimmen, daß sie die Verzögerung nicht absolut zu messen gestatten, sondern nur in bezug auf die Aufhellungsperiode. Hierdurch wird für eine bestimmte Abklingzeit die Modulationsfrequenz des zur Erregung dienenden Lichtes festgelegt. Angenommen, es soll eine Substanz untersucht werden,

\*) D 7. Gekürzte Jenaer Dissertation. 2. Teil.

<sup>1)</sup> F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 23, 1933.

deren Abklingzeit  $5 \cdot 10^{-9}$  sec beträgt, so ergibt sich daraus für eine Unterbrechungsfrequenz von  $2 \cdot 10^5$  Hertz eine Verzögerung von nur  $1 \text{ }^{\circ}/_{00}$  der Aufhellungsperiode. So kleine Differenzen lassen sich natürlich nicht messen, die Grenze der Meßgenauigkeit liegt vielmehr bei 1%. Auf vernünftige Verhältnisse kommt man also erst, wenn die Dauer der Aufhellungsperiode nur etwa zehnmal so groß wie die Abklingzeit gewählt wird. Für eine Abklingzeit von  $5 \cdot 10^{-9}$  sec wird daher eine Unterbrechungsfrequenz von  $2 \cdot 10^7$  Hertz erforderlich. Solche Unterbrechungsfrequenzen waren bislang nur mittels Kerr-Optik herzustellen.

Das erste Kerr-Zellen-Fluorometer wurde von Gaviola<sup>1)</sup> konstruiert. Es arbeitet nach folgendem Prinzip: Das erregende Licht wird mittels Kerr-Optik hochfrequent unterbrochen und die Verzögerung zwischen Erregung und Emission durch die Änderung der Doppelbrechung gemessen, die das Fluoreszenzlicht beim Durchgang durch eine zweite Kerr-Optik erfährt, die synchron mit dem ersten Verschuß arbeitet. Die Eichung geschieht dadurch, daß man das erregende Licht vor dem Passieren des zweiten Verschlusses einen Umweg machen läßt, dessen Länge so bemessen wird, daß die resultierende Doppelbrechung gleich der bei Fluoreszenzlicht ist. Die Abklingzeit entspricht dann der Zeit, die das zur Erregung dienende Licht zum Zurücklegen dieses Weges braucht. Auf gleicher Grundlage arbeitet ein später von Szymanowski<sup>2)</sup> entwickeltes Fluorometer, das im wesentlichen nur eine Verfeinerung der Gaviolaschen Anordnung darstellt.

*Ultraschallfluorometer mit variablem Lichtweg.* Es liegt nahe, die Kerr-Zellen des Gaviola-Fluorometers durch eine Ultraschalloptik<sup>3)</sup> zu ersetzen, die dann gleichzeitig zum Zerhacken des erregenden Lichtes und als Analysator zur Bestimmung der Abklingzeit des Fluoreszenzleuchtens dienen kann. Man kommt so zu der in Fig. 1 gezeigten Anordnung. Das Licht wird mittels einer stehenden Schallwelle im Trog  $T_1$  in bekannter Weise moduliert und regt die fluoreszierende Substanz in  $T_2$  zum Leuchten an. Das den Spalt  $S_3$  passierende Fluoreszenzlicht wird durch die Linse  $L_3$  zunächst parallel gemacht und dann durch die Prismen  $P_1$  und  $P_2$  so abgelenkt, daß es senkrecht zur Richtung des erregenden Lichtes die Schallwelle in  $T_1$  parallel zu Quarz und Reflektor ein zweites Mal durchstrahlt.  $L_4$  dient dazu, den Spalt  $S_3$  auf den mittleren Teil der Differentialphotozelle  $Ph$  abzubilden.

<sup>1)</sup> E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927. — <sup>2)</sup> W. Szymanowski, ebenda **95**, 440, 1936. — <sup>3)</sup> O. Maercks, Phys. ZS. **37**, 562, 1936; ZS. f. Phys. **109**, 598, 1938.



Das erregende Licht erreicht immer dann seine maximale Intensität, wenn die Druckamplitude der zur Modulation dienenden stehenden Schallwelle durch Null geht. Wegen der endlichen Abklingzeit ist das Lichtmaximum des Fluoreszenzleuchtens aber gegenüber dem des erregenden Lichtes verzögert, und zwar um die mittlere Abklingzeit. In dieser Zeit hat die Schallwelle aber bereits wieder eine gewisse Amplitude erreicht, es entstehen also bei Durchstrahlung von  $T_1$  mit Fluoreszenzlicht Beugungsbilder von  $S_3$  auf der Photozelle  $Ph$ . Je länger die Abklingzeit und damit

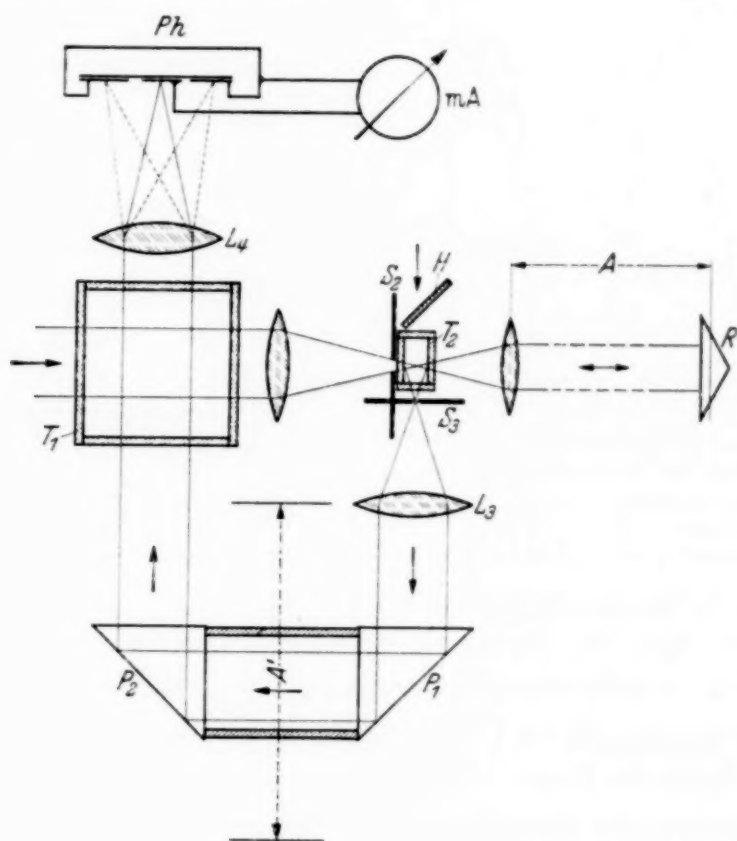


Fig. 1. Fluorometer mit Lichtweg.

die Verzögerung ist, mit der die zweite Durchstrahlung erfolgt, um so größer wird die Druckamplitude sein, die die Schallwelle inzwischen erreicht hat und um so mehr Licht aus der nullten Ordnung wird in die Beugungsbilder gebeugt. Wie Fig. 1 zeigt, ist die Differentialphotozelle so eingerichtet, daß sie das Verhältnis des gebeugten Lichtes zur nullten Ordnung am Instrument  $mA$  zu messen gestattet.

Wird das Fluoreszenzgefäß  $T_2$  durch eine halbdurchlässige Platte  $H$  ersetzt, dann erfolgt auch die zweite Durchstrahlung mit direktem Licht. Da dieses nicht gegenüber dem Druckminimum der Schallwelle verzögert ist, können sich keine Beugungsbilder ausbilden,  $mA$  zeigt also einen größeren

Ausschlag, als bei Fluoreszenzlicht. Dieser kann auf den ersten Wert zurückgebracht werden, wenn man durch Verschieben des Spiegels  $R$  den Weg vergrößert, den das direkte Licht vor der zweiten Durchstrahlung zurückzulegen hat, also durch Einführung einer künstlichen Verzögerung.

Die Messung einer Abklingzeit  $\vartheta$  hat also so vor sich zu gehen: Zunächst wird der Ausschlag des Instrumentes  $mA$  bei Fluoreszenzlicht bestimmt. Dann wird das Fluoreszenzlicht durch direktes Licht ersetzt, wodurch der

Ausschlag von  $mA$  ansteigt. Der Spiegel  $R$  wird nun so lange verschoben, bis der ursprüngliche Ausschlag wieder erreicht ist. Die Verschiebung wird gemessen und habe den Betrag  $A$ , dann ist:

$$\vartheta = \frac{2A}{c}$$

( $c$  = Lichtgeschwindigkeit), ( $2A$ , da der Weg zweimal durchlaufen wird).

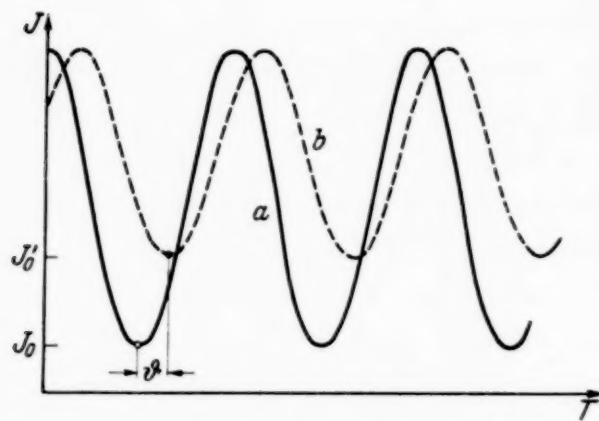


Fig. 2. Der zeitliche Intensitätsverlauf:  
 $a$  von direktem und  $b$  von Fluoreszenzlicht.

Die Messung von Abklingzeiten mit dem eben beschriebenen Fluorometer ist mit einem systematischen Fehler behaftet, der allen ähnlichen Anordnungen eigen ist. Es wurde zuerst von Duschinsky (l. c.) an dem von Gaviola entwickelten Fluorometer nachgewiesen und wird durch folgende Überlegung erklärt: Der zeitliche Intensitätsverlauf des erregenden Lichtes sei durch die Kurve  $a$  der Fig. 2 wiedergegeben. Die entsprechende Emissionskurve  $b$  des Fluoreszenzleuchtens ist wegen der merklichen Abklingzeit nicht nur um den Betrag  $\vartheta$  gegen  $a$  phasenverschoben, sondern zeigt auch einen flacheren Verlauf, denn das Leuchten ist noch nicht abgeklungen, wenn die Erregung ihr Minimum erreicht hat. Hierdurch werden die Kurventäler zum Teil aufgefüllt und der Anstieg verflacht. Dieser „Einebnungseffekt“ bleibt bestehen, wenn — wie es bei der beschriebenen Fluorometermessung der Fall ist — statt des zeitlichen Intensitätsverlaufs das Intensitätsverhältnis der nullten zu den höheren Ordnungen betrachtet wird. Man gelangt zur Kompensation der Zeit  $\vartheta$  über einen Weg, der der Kurve  $a$  in Fig. 2 entspricht. Der Anstieg dieser Kurve ist steiler, als der der Kurve  $b$ , die Kompensation wird also früher erreicht. Dadurch erscheint die tatsächliche Abklingzeit um einen Betrag verkleinert, der um so merklicher ist, je mehr sich die Abklingzeit der Größenordnung

einer halben Quarzschwingung nähert, weil dann die durch den Einebnungseffekt hervorgerufene Verflachung erheblich ist.

Dieser Fehler läßt sich auf Kosten der Einfachheit des Meßverfahrens beseitigen. Zu diesem Zweck muß sowohl für Fluoreszenzlicht wie direktes Licht das Intensitätsverhältnis  $I$  in Abhängigkeit vom Lichtweg  $A$  aufgenommen werden, wobei  $A$  so groß zu wählen ist, daß wenigstens eins der periodischen Minima und Maxima erfaßt wird. Denkt man sich zunächst den Spiegel  $R$  (Fig. 1) immer weiter entfernt, so sinkt wegen der wachsenden Kompensation der Phasenverschiebung zwischen Licht- und Druckmaximum  $I$  immer mehr, bis es bei einem Lichtweg  $2A = \frac{\lambda}{4}$  sein Minimum erreicht und bei weiterer Vergrößerung von  $A$  wieder ansteigt. Kurve  $a$  in Fig. 3 gibt diese Verhältnisse wieder. Durch ein gemeinsames Verschieben der Prismen  $P_1, P_2$  läßt sich eine gleiche Verlängerung  $A'$  des Weges erreichen, den das Fluoreszenzlicht zurückzulegen hat. Hier wird entsprechend Kurve  $3b$   $I$  sein Minimum erreichen, wenn  $2A' = \frac{\lambda}{4} - c \cdot \vartheta$  geworden ist. Die Minima der Kurven sind also um einen Betrag  $2\Delta A$  verschoben und es ist:

$$\frac{2\Delta A}{c} = \vartheta.$$

Da hier nur die Verschiebung der Minima gemessen wird, sind die Absolutwerte belanglos und der Einebnungseffekt kann nicht als Fehler in Erscheinung treten.

Diese Art der Messung ist zeitraubend und unangenehm. Zunächst ist die Herstellung und Justierung des variablen Lichtweges, der bei einer Wellenlänge des Senders von 20 m größer als 5 m sein muß, schwierig. Dann bedingt er mit seiner Forderung nach streng parallelem Licht eine erhebliche Schwächung der an sich schon geringen Helligkeit, wodurch die Messung von  $I$  mittels Differentialphotozelle unsicher wird und man zu anderen, subjektiven photometrischen Methoden übergehen muß. Schließlich lassen sich Substanzen, deren Helligkeit zur direkten Beob-

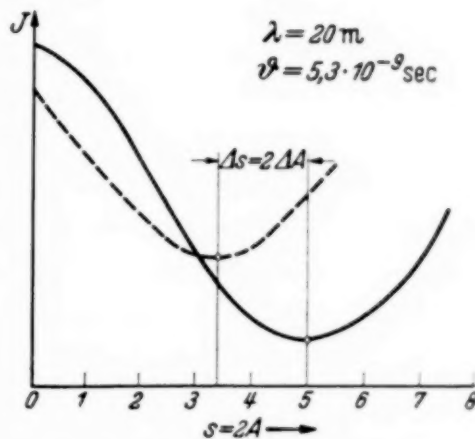


Fig. 3. Abhängigkeit der Intensität der nullten Ordnung vom Lichtweg.

— direktes Licht,  
- - - Fluoreszenzlicht.

achtung nicht mehr ausreicht, nur sehr umständlich untersuchen, da dann jeder Meßpunkt, der zur Festlegung der beiden Kurven erforderlich ist, photographisch aufgenommen werden muß. Es wurde daher versucht, ein Fluorometer zu entwickeln, bei dem auf einen variablen Lichtweg grundsätzlich verzichtet werden kann und das trotzdem von Fehlern frei ist, die durch den Einebnungseffekt entstehen.

*Ultraschallfluorometer ohne variablen Lichtweg.* Hierzu wurde von folgender Überlegung ausgegangen: Die Modulationseinrichtung liefert Licht, das mit einer bekannten Frequenz periodisch unterbrochen ist. Das damit erregte Fluoreszenzleuchten hat die gleiche Unterbrechungsfrequenz, ist aber in seiner Periode gegenüber dem eingestrahnten Licht verschoben. Wird jetzt ein weiterer periodischer Vorgang, etwa ein schwingender Körper, mit diesem Licht stroboskopisch beleuchtet, dann erscheint er ruhend in einer bestimmten Lage, die durch den Augenblick der Aufhellung gegeben ist. Diese Lage wird unterschiedlich sein, wenn die Beleuchtung einmal mit direktem und dann mit Fluoreszenzlicht erfolgt, da der Moment der Aufhellung bei beiden Beleuchtungsarten verschieden ist. Aus diesen beiden Lagen, die der Körper anzunehmen scheint, wird man daher auf die Verschiebung der Periode des direkten Lichtes gegenüber der des Fluoreszenzleuchtens schließen können.

Ein periodischer Vorgang, der sich mittels stroboskopischer Beleuchtung bequem sichtbar machen läßt, ist durch eine fortschreitende Schallwelle gegeben, die in einer Flüssigkeit verläuft und die Frequenz der zur Modulation dienenden stehenden Welle hat. Die Konvergenzstreifen dieser Schallwelle haben eine ganz bestimmte Lage, wenn die Beleuchtung mit direktem Licht erfolgt. Diese Lage ändert sich bei Beleuchtung mit Fluoreszenzlicht, da jetzt die Aufhellung um den Betrag der Abklingzeit später erfolgt und die Schallwelle in dieser Zeit ein Stück weiter gelaufen ist. Werden beide Lagen photographisch fixiert, dann ergibt sich bei bekannter Schallfrequenz die Abklingzeit sofort aus der Lagendifferenz.

Die zu messenden Abklingzeiten liegen durchschnittlich in der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-9}$  sec. In dieser Zeit wandert eine Schallwelle in Toluol, dessen Schallgeschwindigkeit 1320 m/sec beträgt, um  $6,7 \cdot 10^{-3}$  mm, ein Betrag, der sich nur bei sehr guter Abbildungsschärfe der Schallwelle mit befriedigender Genauigkeit messen läßt. Die Abbildung einer Schallwelle wird um so schärfer, je kürzer der Augenblick der periodischen Aufhellung gewählt wird. Versuche mit verschiedenen Schallfrequenzen ergaben, daß die mittlere Aufhellungszeit bei Benutzung der nullten Ordnung immer etwa  $\frac{1}{8}$  einer Schallschwingung beträgt. Es ist also günstig, mit einer



möglichst hohen Frequenz zu arbeiten. Die weiteren Versuche wurden bei einer Unterbrechungsfrequenz von  $2,66 \cdot 10^7$  Hertz ausgeführt, entsprechend einer Schwingungszeit von rund  $3,76 \cdot 10^{-8}$  sec. Daraus ergibt sich eine Verschiebung von  $\frac{1}{7}$  Streifenabstand, die noch bequem meßbar ist. Der Abstand zweier Konvergenzstreifen entspricht bekanntlich einer halben Schallwellenlänge, da die Lichtmodulation mit der doppelten Schallfrequenz erfolgt.

Um die Richtigkeit der bisher abgeleiteten Überlegungen zu prüfen, wurde zunächst die in Fig. 4 dargestellte Anordnung entwickelt, die die

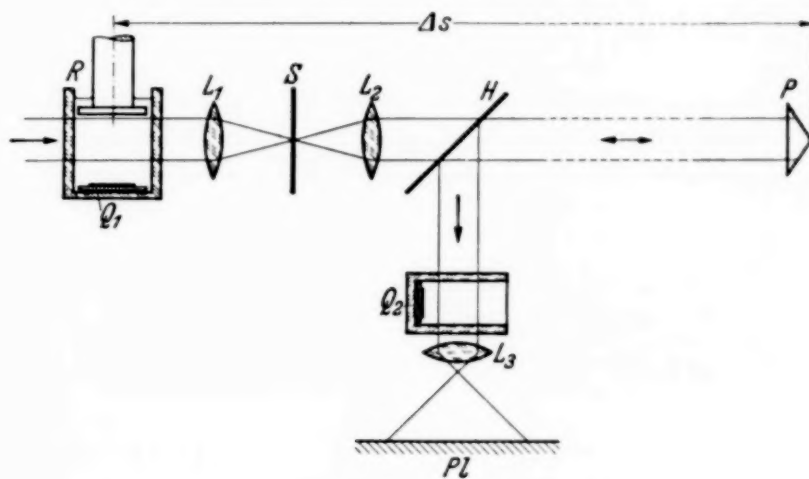


Fig. 4. Vorrichtung zur Messung kleiner Verzögerungen.

Einstellung bekannter Verzögerungen und deren Messung gestattet.  $R$ ,  $Q_1$ ,  $L_1$  und  $S$  stellen die bekannte Modulationseinrichtung dar. Durch  $L_2$  wird das modulierte Licht parallel gemacht und mittels des Tripelspiegels  $P$  in sich selbst reflektiert. Der Abstand von  $P$  und  $R$  ist variabel. Das reflektierte Licht wird von der halbdurchlässigen Platte  $H$  so abgelenkt, daß es die fortschreitende Welle  $Q_2$  parallel zum Quarz durchstrahlt. Die Mikroprojektionsoptik bildet diese fortschreitende Welle etwa 30fach vergrößert auf der Platte  $Pl$  ab. Zur Reflexion wurde ein Tripelspiegel verwendet, um alle Fehler, die durch Verlagerung der Reflexionsebene eines gewöhnlichen Spiegels beim Verschieben eintreten können, von vornherein auszuschließen. Einen bestimmten Abstand  $s$  zwischen Modulator  $R$  und dem reflektierenden Spiegel  $P$  entspricht jetzt eine ganz bestimmte Lage der Konvergenzstreifen auf der Platte  $Pl$ . Wird dieser Abstand verkleinert oder vergrößert, dann erfolgt die Beleuchtung der fortschreitenden Welle jeweils früher oder später und die Lage der Konvergenzlinien ändert sich ebenfalls. Ist z. B. die Modulationsfrequenz des Lichtes  $3 \cdot 10^7$  Hertz entsprechend einer elektrischen Wellenlänge von 10 m, so werden sich bei

einer Abstandsänderung  $\Delta s = \lambda/2 = 5 \text{ m}$  die Schallwellenbilder um einen halben Streifenabstand gegenüber ihrer ursprünglichen Lage verschieben. Dies entspricht einer Zeitdifferenz von rund  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ . Fig. 5 zeigt einige so gewonnene Verschiebungen. Sie wurden mit einer Modulationsfrequenz von  $2,3 \cdot 10^7 \text{ Hertz}$  aufgenommen. Die Ablesegenauigkeit liegt bei einem Lichtweg von  $0,5 \text{ m}$  entsprechend  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ . Sie läßt sich

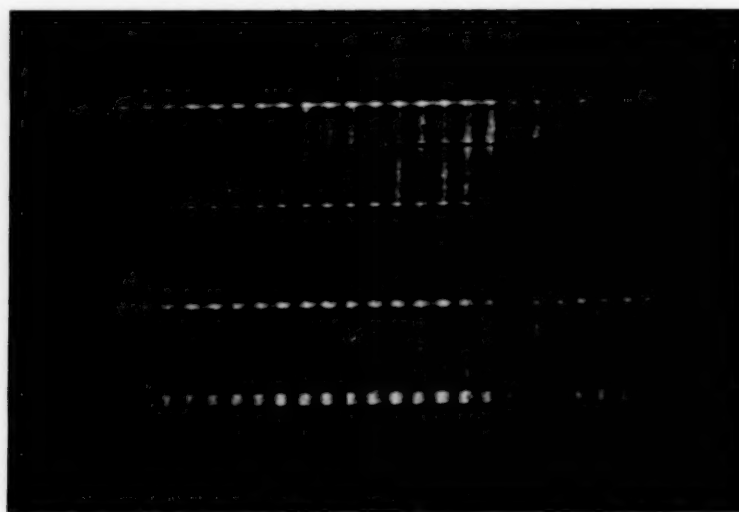


Fig. 5. Lagenänderung einer fortschreitenden Schallwelle bei Variation des Aufhellungsmoments.

erheblich steigern, wenn die Aufnahmen zunächst photometriert und dann die Verschiebung aus der Lage der Minima der einzelnen Photometerkurven gemittelt wird.

Um diese Anordnung als Fluorometer brauchbar zu machen, ist es nur nötig, entsprechend Fig. 6 den variablen Lichtweg durch ein Fluoreszenzgefäß  $F$  zu ersetzen, an dessen Stelle ein das Licht zeitlos zerstreuer Körper  $K$ , etwa ein Stück weißes Papier, in den Strahlengang eingeklappt werden kann.  $L_1$  bildet jetzt den Spalt  $S$  im Fluoreszenzgefäß  $F$  ab. Diese Abbildung dient als sekundäre Lichtquelle, deren Licht durch  $L_2$  parallel gemacht und zur Durchstrahlung der fortschreitenden Welle herangezogen wird. Der Winkel, den  $F$  mit dem eingestrahlt Licht bildet, muß so gewählt werden, daß kein reflektiertes Licht nach  $L_2$  gelangen kann. Wird statt  $F$  der Körper  $K$  in den Strahlengang gebracht, bildet die Abbildung von  $S$  auf diesem Körper die sekundäre Lichtquelle.

Zur Bestimmung einer Abklingzeit sind zwei Aufnahmen erforderlich. Zunächst wird das Bild der fortschreitenden Welle mit direkt gestreutem Licht photographiert, dann die Platte um eine Bildbreite parallel zu den Konvergenzstreifen verschoben und die gleiche Aufnahme mit Fluoreszenzlicht gemacht. Man erhält zwei parallele Streifensysteme, die gegeneinander

verschoben sind. Die Verschiebung ist auszumessen und liefert bei bekannter Schallfrequenz die Abklingzeit.

Mit dieser Anordnung ist bereits ein Fluorometer geschaffen, das grundsätzlich ohne variablen Lichtweg arbeitet. Es bleibt noch zu untersuchen, ob durch den Einebnungseffekt Meßfehler entstehen können. Es sei hier nochmals auf Fig. 2 verwiesen. Sie stellt schematisch den zeitlichen Intensitätsverlauf des eingestrahlichten Lichtes (Kurve *a*) und des emittierten Fluoreszenzlichtes (Kurve *b*) dar. Kurve *b* ist wegen der merklichen Abklingzeit gegen *a* phasenverschoben und zeigt einen flacheren Verlauf. Die

Aufnahme einer stroboskopisch beleuchteten Schallwelle stellt aber gar nichts anderes dar, als eben diese Kurve  $I = F(t)$ .

Man betrachte dazu den zeitlichen Verlauf der Helligkeit

eines Konvergenzstreifens. Der Streifen habe die Lage Null in dem Augenblick, wo vom Modulator das Lichtmaximum geliefert wird. Die Helligkeit des Streifens sei *I*. Der Streifen wandert mit Schallgeschwindigkeit weiter, gleichzeitig sinkt aber die vom Modulator gelieferte Helligkeit. Sie hat ihr Minimum  $I_0$  erreicht, wenn sich der Streifen um  $\lambda/4$  fortbewegt. Jetzt steigt die Helligkeit wieder an, um bei dem Weg  $\lambda/2$  ihr Maximum zu erreichen. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch und ändert sich auch nicht, wenn an die Stelle eines betrachteten Streifens

ständig ein neuer tritt, wie es bei der stroboskopischen Beleuchtung der Fall ist. Die der Platte aufgeprägten Schwärzungen sind also nichts anderes als ein Abbild des mit  $\lambda/2$  bzw.  $\tau/2$  periodischen Intensitätsverlaufs des eingestrahlichten Lichtes. Durch Photometrieren der Platte werden die Schwärzungen in Kurven umgesetzt, die den Intensitätskurven völlig identisch sind. Fig. 7 zeigt ein solches Photogramm. Dabei ergibt ein Streifen jeweils eine *vollständige* Intensitätskurve. Eine einzige Aufnahme liefert also bereits eine Vielzahl der Kurven, die bei anderen Fluorometern mittels des variablen Lichtweges punktweise aufgenommen werden müssen. Die Abklingzeit wird dabei aus der Verschiebung gemittelt, die die *Extremwerte* der mittels direkt gestreutem oder Fluoreszenzlicht gewonnenen Kurven gegeneinander aufweisen. Da die Absolutwerte dabei belanglos sind, kann der Einebnungseffekt keinen Fehler verursachen. Durch den Einebnungseffekt wird nur eine Änderung des Schwärzungsgradienten

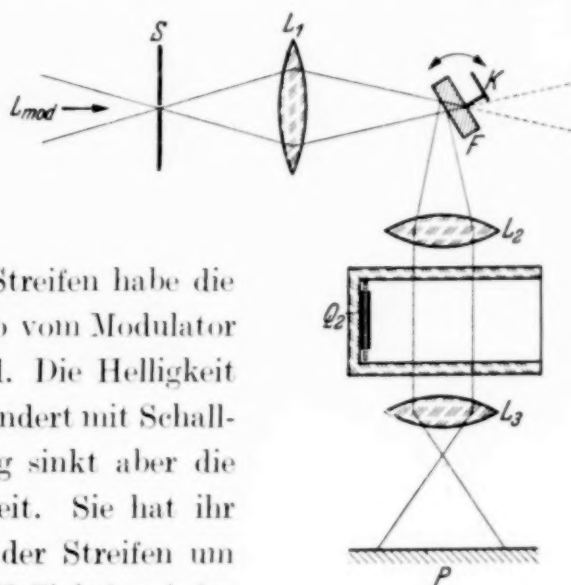


Fig. 6.  
Fluorometer ohne Lichtweg.  
Grundsätzliche Anordnung.

bewirkt, der bei photographischen Aufnahmen sowieso stark von der Belichtung abhängt; dagegen bleibt die durch die Abklingzeit bedingte *Verschiebung* der Kurvenmaxima und -minima immer bestehen.

Das entwickelte Fluorometer erfüllt also beide anfänglich gestellten Forderungen: Nämlich ohne variablen Lichtweg zu arbeiten und von

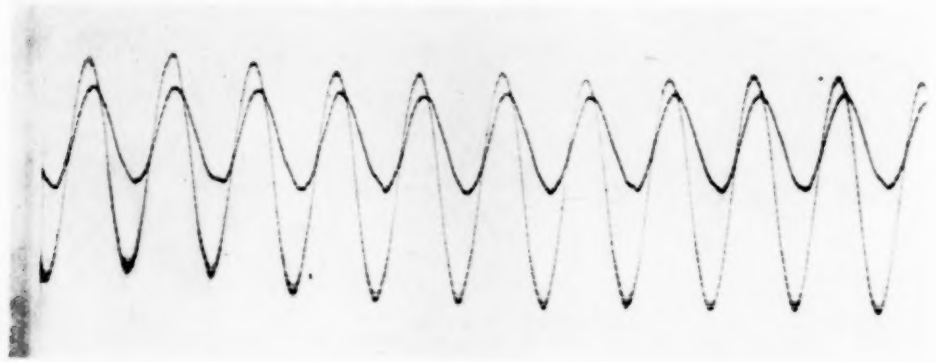


Fig. 7. Photogramm der stroboskopisch beleuchteten Schallwelle.

Fehlern frei zu sein, die durch den Einebnungseffekt entstehen. Außerdem liefert es in einer Aufnahme mehr Material, als andere Anordnungen in langen Meßreihen.

Es besteht eine gewisse Schwierigkeit darin, daß zur Bestimmung einer Abklingzeit jeweils zwei Aufnahmen zu machen sind, deren Lage zueinander genau definiert sein muß, da nur dann die Bestimmung der gegenseitigen Verschiebung der Streifensysteme erfolgen kann. Diese Aufnahmen wurden zunächst dadurch gewonnen, daß die Platte nach einer Aufnahme jedesmal um eine Bildbreite parallel zu den Konvergenzstreifen verschoben wurde. Es ist aber sehr schwer festzustellen, ob diese Verschiebung auch tatsächlich parallel erfolgt. Bildet dagegen die Verschiebungsrichtung der Platte mit den Konvergenzstreifen einen Winkel, so entsteht eine zusätzliche Verlagerung der Streifensysteme gegeneinander, die das Ergebnis verfälscht. Um diesen Fehler zu beseitigen, wurde das Schallwellenbild durch eine verschiebbare Blende zunächst zur Hälfte abgedeckt und eine Aufnahme etwa mit direkt gestreutem Licht gemacht. Dann wurde die Blende so verschoben, daß sie den belichteten Plattenteil bedeckt und dafür die vorher abgedeckte Seite zur Belichtung mit Fluoreszenzlicht freigibt. Man erhält so zwei aneinander grenzende Aufnahmen entsprechend Fig. 8. Da hierbei die Lage der Platte und ihre Orientierung zu den Streifen überhaupt nicht geändert wird, ergibt die gegenseitige Verschiebung der beiden Streifensysteme ein tatsächliches Maß für die Abklingzeit.



Die starke Vergrößerung mit der das Schallwellenbild aufgenommen werden muß, um ein einfaches Auswerten der Aufnahmen zu gewährleisten, bedingt einen erheblichen Lichtverlust. Um diesen Verlust klein zu halten, wurde eine einfache Zylinderlinse so angeordnet, daß sie das Fluoreszenzlicht vor der Durchstrahlung der zweiten Schallwelle in der Vertikalen konvergent macht. Die Konvergenzebene wurde so gewählt, daß sie mit der Ebene hinter der Schallwelle zusammenfällt, auf die die Projektionsoptik eingestellt ist. Da die Schallwellenfronten horizontal verlaufen, die Parallelität des Lichtes in der Horizontalen durch die Zylinderlinse aber nicht geändert wird, bleibt diese Anordnung ohne Einfluß auf Zustandekommen und Abbildung der Konvergenzstreifen; dagegen ist die Lichtstärke so gesteigert, daß die Belichtungszeit auf  $\frac{1}{5}$  vermindert werden konnte.

Fig. 9 zeigt den endgültigen Aufbau des Fluorometers. Die Kombination der Linsen  $L_2, L_3$  wurde so gewählt, daß sie eine Abbildung des Schallfeldes der stehenden Schallwelle auf dem Schirm  $S$  liefert. Dadurch war eine leichte Überwachung und Regulierung der Modulatoreinstellung gewährleistet<sup>1)</sup>. Der durch die Zylinderlinse bedingte Strahlenverlauf ist gestrichelt eingezeichnet. Der besseren Übersicht halber wurde die Darstellung in der Draufsicht gewählt. Sie deckt sich im übrigen mit den früheren Abbildungen und bedarf keiner weiteren Erklärung.

Während der Aufnahmen wurde die Frequenzkonstanz mittels Schwebungssumme kontrolliert. Sie war befriedigend, wenn nach einer Einlaufzeit von etwa 20 Minuten Turmaline und Senderohr konstante Temperatur erreicht hatten. Es traten dann höchstens Schwankungen  $\leq \pm 1000$  Hertz auf, entsprechend 0,01 % der Schallfrequenz. Die dadurch bedingte Änderung der Schallwellenlänge kann das Meßresultat nicht verfälschen, da sie weit unterhalb der Ablesegenauigkeit liegt.

Trotzdem wiesen verschiedene Aufnahmen, die an der gleichen fluoreszierenden Substanz gewonnen wurden, anfänglich eine erhebliche Streuung der für die Abklingzeit ermittelten Werte auf. Der Grund ist in folgendem zu suchen: Es wurde schon früher<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß die Oberfläche der zur Schallerzeugung dienenden Turmaline oder Quarze

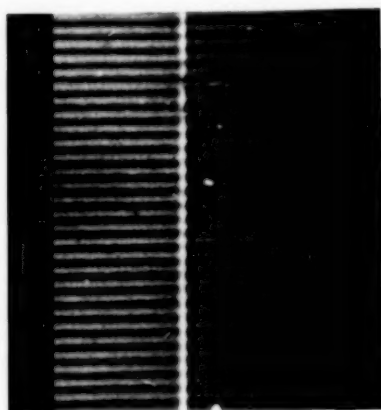


Fig. 8. Die beiden Streifensysteme der Fluorometeraufnahmen.

<sup>1)</sup> O. Maercks, ZS. f. Phys. **109**, 598, 1938.

im allgemeinen nicht einheitlich schwingt und eine inhomogene Schallabstrahlung verursacht. Diese Inhomogenität konnte bei der stehenden Welle durch geschickte Einstellung des Reflektors behoben werden, ist bei der fortschreitenden Welle aber fast immer vorhanden. Die Welle besteht also aus mehreren Schallstrahlen verschiedener Intensität und Richtung. Da das Bild der Schallwelle stark vergrößert abgebildet wird, sieht man auf der Platte nur einen kleinen Ausschnitt des Schallfeldes, der

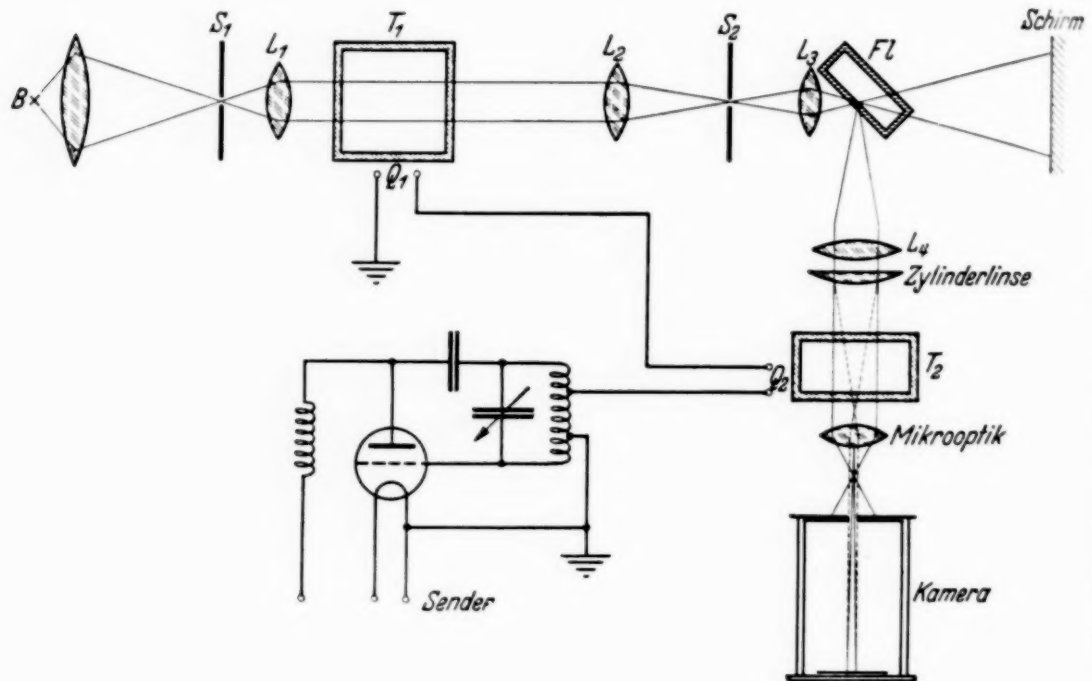


Fig. 9. Fluorometer, endgültiger Aufbau.

irgendeinem Schallstrahl angehört. Die Schwingungsform des Schallerzeugers selbst ist instabil und wird durch eine Frequenzschwankung von einigen hundert Hertz bereits stark geändert. Dadurch erhält man eine völlig andere Form des Schallfeldes. Der von der Projektionsoptik abgebildete Ausschnitt kann jetzt einem Schallstrahl angehören, der von einer anderen Stelle des Schallerzeugers ausgeht und in einer Richtung verläuft, die von der des zuerst abgebildeten Schallstrahles verschieden ist. Dadurch hat sich aber der Weg geändert, den die Schallwelle vom Augenblick der Erzeugung bis zum Wirksamwerden auf der Platte zurückgelegt hat. Da dieser Weg im Vergleich zur Wellenlänge groß ist, kann durch eine kleine Änderung eine merkbliche Verschiebung der Lage bedingt werden, in der sich die Schallwelle im Augenblick der Aufhellung befindet. Das Schallwellenbild erscheint also plötzlich auf der Platte verschoben, und zwar um einen Betrag, der um so größer ist, je mehr sich die Wege der beiden Schallstrahlen in ihrer Länge unterscheiden.

Dieser Fehler kann zunächst dadurch verringert werden, daß die Durchstrahlung der Schallwelle unmittelbar vor dem Schallerzeuger erfolgt. Hierdurch werden die Wege und damit die Wegänderungen klein gehalten. Ferner muß mit Hilfe der Schlierenmethode das Schallfeld der fortschreitenden Welle ebenfalls sichtbar gemacht werden. Frequenz und Spannung der Erregung sind dann so lange zu variieren, bis eine mögliche Homogenität erreicht ist. Dieser Zustand der größten Homogenität ist gleichzeitig der stabilste. Bei dem vom Verfasser verwendeten Turmalin konnte stets eine Einstellung gefunden werden, bei der die Form der Schallabstrahlung durch eine Frequenzänderung von  $\pm 10000$  Hertz nicht geändert wurde.

Die Auswertung der Aufnahmen wurde mittels eines Zeiss'schen Registrierphotometers vorgenommen. Da die Registrierung beider Streifensysteme auf einer Platte erfolgen mußte, wurde mit Dunkelfeldbeleuchtung gearbeitet. Auch hier ergibt sich eine Schwierigkeit darin, daß die Platte genau parallel zu Spalt und Streifensystem verschoben werden muß. Sie läßt sich umgehen, wenn ähnlich wie bei der Aufnahme, beide Streifensysteme wechselweise abgedeckt werden. Das Photometrieren kann dann ohne Plattenverschiebung geschehen.

Zur Bestimmung der Abklingzeit sind aus den Photometerkurven zwei Werte zu ermitteln: Erstens der gegenseitige Abstand  $L$  der Extremwerte, zweitens die Verschiebung  $\Delta L$ , die die Extremwerte der Fluoreszenzkurve gegen die der mit direktem Licht aufgenommenen Kurve aufweisen. Die Abklingzeit berechnet sich dann zu

$$T = \frac{\tau}{L} \cdot \Delta L.$$

Da das Licht bekanntlich mit der doppelten Frequenz des den Quarz erregenden Senders moduliert ist, ist  $\tau = \frac{1}{2\nu}$ . Es wurde bei einer Frequenz  $\nu = 1,33 \cdot 10^7$  Hertz gearbeitet. Daraus ergibt sich  $\tau = 3,76 \cdot 10^{-8}$  sec.

Die Photogramme erfaßten jeweils 10 Streifen einer Aufnahme. Zur Bestimmung von  $\Delta L$  standen also 20 Extremwerte zur Verfügung. Als Mittelwert wurde das arithmetische Mittel  $\Delta L_m$  dieser Meßwerte angenommen und der mittlere Fehler  $M$  des Mittelwertes in bekannter Weise aus den Quadraten der Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert gebildet. Es ist also die zu bestimmende Abklingzeit

$$T = \frac{\tau}{L} (\Delta L_m \pm M) = \frac{\tau}{L} \Delta L_m \pm \frac{\tau}{L} M.$$

Auf diese Weise wurden die Abklingzeiten von Fluoreszein, Uranin und Eosin in  $H_2O$  bei verschiedenen Konzentrationen  $K$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Stoff	$K$ in $g/cm^3$	$L$	$\Delta L_m$	$M$	$T \cdot 10^9$ sec
Eosin	$5 \cdot 10^{-5}$	47,5	$6,40 \pm 0,20$		$5,10 \pm 0,16$
„	$10^{-4}$	47	$5,85 \pm 0,18$		$4,70 \pm 0,13$
Eosin in Glycerin	$10^{-3}$	46,2	$2,55 \pm 0,22$		$2,06 \pm 0,17$
„	$10^{-3}$	46,2	$2,46 \pm 0,08$		$2,00 \pm 0,06$
Uranin	$10^{-4}$	20,8	$1,12 \pm 0,04$		$4,57 \pm 0,18$
„	$10^{-3}$	20,8	$1,10 \pm 0,05$		$4,47 \pm 0,20$
Fluoreszein	$10^{-4}$	20,8	$1,20 \pm 0,05$		$4,88 \pm 0,20$
„	$10^{-5}$	19,6	$1,12 \pm 0,05$		$4,80 \pm 0,20$

Die Werte der verschiedenen Aufnahmen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein. Als mittlere Genauigkeit können  $2 \cdot 10^{-10}$  sec angenommen werden. Dies ist die gleiche Genauigkeit, die Szymanowski<sup>1)</sup> bei Anwendung höchster Präzision mit einem Kerr-Zellen-Fluorometer erreichte.

Die hier angegebenen Werte sind dagegen nur als Anwendungsbeispiel für die entwickelte Anordnung gedacht und könnten in ihrer Genauigkeit noch erheblich gesteigert werden. Hierzu wäre es nötig, die abbildende Optik zu verbessern und den Sender, der den Schallerzeuger erregt, selbst quarzgesteuert zu machen und aus einer stabilisierten Spannungsquelle zu speisen. Außerdem müßte bei den Aufnahmen mit direktem Licht die Farbe dieses Lichtes durch geeignete Filter der des Fluoreszenzlichtes angepaßt werden, da die Lage der Konvergenzstreifen in geringem Maße von der Farbe des eingestrahlteten Lichtes abhängt. Schließlich müßten die Aufnahmen vor dem Photometrieren nochmals vergrößert werden, um eine exakte Parallelstellung von Photometerspalt und Streifen zu gewährleisten. Bei Berücksichtigung dieser Maßnahmen dürfte sich eine Genauigkeit von  $5 \cdot 10^{-11}$  sec erreichen lassen.

Eine Zusammenstellung der von anderen Autoren gefundenen Werte für Abklingzeiten, die sich mit denen des Verfassers vergleichen lassen, ist im folgenden gegeben:

Szymanowski <sup>1)</sup> Fluorescein	$c = 1,7 \cdot 10^{-4}$	$T = (4,93 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ ,
Winston Cram <sup>2)</sup> Uranin	$c = 10^{-4}$	$T = (4,50 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ ,
Winston Cram <sup>2)</sup> Uranin	$c = 10^{-3}$	$T = (4,36 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ .

<sup>1)</sup> W. Szymanowski, ZS. f. Phys. **95**, 440, 1935. — <sup>2)</sup> Winston Cram, ebenda **103**, 551, 1936.



*Zusammenfassung.*

Ein neues Fluorometer wird beschrieben, das die Messung kürzester Abklingzeiten ohne Verwendung eines Lichtweges gestattet. Das zur Erregung dienende Licht wird mittels einer Ultraschalloptik moduliert. Als Indikator dient die stroboskopische Abbildung einer fortschreitenden Schallwelle. Die Lage dieser Abbildung ist bei stroboskopischer Beleuchtung durch den Augenblick der Aufhellung gegeben. Da dieser bei Fluoreszenzlicht um die mittlere Abklingzeit des Fluoreszenzleuchtens gegenüber dem bei direktem Licht verzögert ist, erscheint das Schallwellenbild in einer anderen Lage, je nachdem, ob es mit direktem oder mit Fluoreszenzlicht gewonnen wird. Die Lagenänderung entspricht dem Weg, den die Schallwelle in der Zeit der Verzögerung zurückgelegt hat. Bei bekannter Modulationsfrequenz ergibt diese Änderung also direkt die Abklingzeit. Um eine Fälschung der Messung durch den Einebnungseffekt zu vermeiden, werden die Aufnahmen der Schallwellenbilder photometriert und die Lagenänderungen aus der gegenseitigen Verschiebung der Schwärzungsmaxima beider Bilder ermittelt.

Die Verwendbarkeit des Fluorometers wird an einigen Beispielen gezeigt. Es ergibt sich eine Meßgenauigkeit von  $2 \cdot 10^{-10}$  sec. Eine Steigerung dieser Genauigkeit scheint möglich zu sein.

Gegenüber anderen Konstruktionen weist das beschriebene Fluorometer eine große Vereinfachung des Meßvorganges auf. Durch Beseitigung des sonst üblichen Lichtweges wird eine erhebliche Steigerung der Lichtausbeute erzielt. Da die Anordnung mit guter zeitlicher Konstanz arbeitet, lassen sich auch lichtschwache Vorgänge untersuchen, die bislang der Messung unzugänglich waren. Auch Untersuchungen im UV sind mit dem beschriebenen Fluorometer ohne weiteres durchzuführen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter steter Förderung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. W. Hanle, dem ich hier ganz besonders danken möchte, im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt.

Herrn Geheimrat Wien und Herrn Prof. Kulenkampff bin ich für die Überlassung der Institutsmittel, den Firmen Zeiss und Schott für die Bereitstellung wichtigen Materials und Herrn Dr. H. Straubel für die Überlassung mehrerer Quarze und Turmaline zu großem Dank verpflichtet.

## Die kurze Magnetlinse von kleinstem Öffnungsfehler.

Von **Walter Glaser** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1938.)

Für den Öffnungsfehler der kurzen elektrischen und magnetischen Elektronenlinse werden einfache Formeln angegeben und mit ihrer Hilfe wird dasjenige kurze Magnetfeld bestimmt, das den kleinsten Öffnungsfehler besitzt. Der numerische Wert für den Radius des Zerstreuungskreises wird für einige Magnetfelder berechnet.

Unter dem Öffnungsfehler oder der sphärischen Aberration einer Linse versteht man bekanntlich die Tatsache, daß die Strahlen, welche von ein und demselben Punkte der Dingebene ausgehen, sich nicht wieder

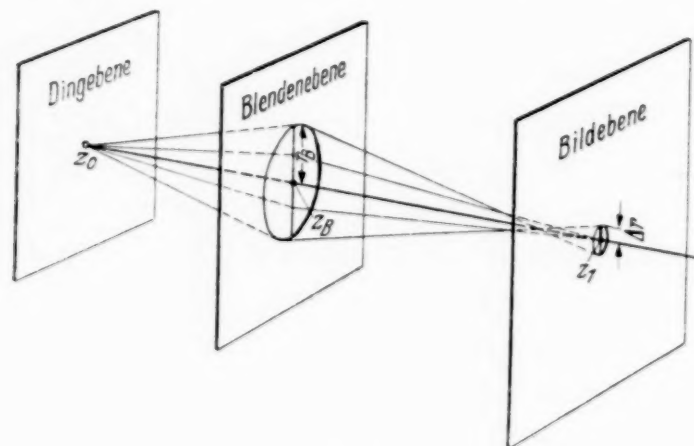


Fig. 1.

alle in einem Punkte der Bildebene treffen, sondern daß hier die Durchstoßpunkte der Strahlen auf einem kleinen Zerstreuungskreis liegen, dessen Radius  $\Delta r$  durch

$$\Delta r = B r_B^3 \quad (1)$$

gegeben ist.  $r_B$  bedeutet hierbei den Radius der Blende (Eintrittspupille), welche den abbildenden Strahlenkegel begrenzt. Der Öffnungsfehler ist also im allgemeinen (im Gegensatz zu allen anderen Bildfehlern) auch für Achsenpunkte von Null verschieden und er verschwindet mit der dritten Potenz der Blendenöffnung (vgl. Fig. 1). Die Größe  $B$  von der Dimension des Quadrats einer reziproken Länge, welche bei gegebener Blendenöffnung die Größe des Zerstreuungsscheibchens bestimmt, ist durch den Verlauf

des elektrischen Potentials und der  $z$ -Komponente der magnetischen Feldstärke längs der optischen Achse bestimmt und in ihrer Abhängigkeit von diesen Funktionen zuerst von uns berechnet worden<sup>1)</sup>).

In der folgenden Arbeit soll die „kurze“ Magnetlinse von geringstem Öffnungsfehler bestimmt werden. Unter einer „kurzen“ Linse versteht man eine solche, bei welcher der Wirkungsbereich des Feldes längs der Achse kurz ist gegenüber der Brennweite der Linse. Diese Voraussetzung wird z. B. bei einer Braunschen Röhre erfüllt sein, bei welcher im allgemeinen Auffangschirm und Gegenstand (z. B. die mit Elektronen ausgeleuchtete Anodenblende) entsprechend weit von der Magnetlinse entfernt sind, also eine zur Feldausdehnung verhältnismäßig große Brennweite vorhanden ist. Der Wunsch nach einer derartigen korrigierten kurzen Magnetlinse dürfte daher besonders bei Fernseh-Empfangsröhren mit magnetischer Konzentrationsoptik bestehen. Für die stark vergrößernden magnetischen Objektive des Elektronenmikroskops mit ihrer extrem kurzen Brennweite in der bekannten Ausführung von Ruska und v. Borries<sup>2)</sup> ist die Annahme eines gegenüber der Brennweite kurzen Feldes nicht mehr zulässig. Unsere folgenden Betrachtungen können daher auf diesen Fall nicht ohne weiteres übertragen werden.

Unter der sehr speziellen, einschränkenden Annahme eines *unendlich schwachen* Feldes wurde über die kurzen Elektronenlinsen von geringstem Öffnungsfehler eine Arbeit von Scherzer<sup>3)</sup> und eine von Rebsch und Schneider<sup>4)</sup> veröffentlicht. Der Begriff des „schwachen“ Feldes wird dabei folgendermaßen festgelegt. Man setzt das elektrostatische Feld  $\Phi(z)$  längs der Achse in der Gestalt

$$\Phi = \Phi_0 (1 + \lambda q)$$

an, wobei  $\Phi_0$  ein mittleres Potential und  $\lambda q$  die relative Abweichung davon darstellt. In der weiteren Rechnung wird nun angenommen, daß  $\lambda q$  beständig so klein gegenüber der Eins, also das Feld so „schwach“ sei, daß man berechtigt sein soll, in allen Rechnungen die höheren Potenzen von  $\lambda q$  gegenüber den niedrigsten zu vernachlässigen. Bei einer „schwachen“ Magnetlinse wird vorausgesetzt, daß die Feldstärke so klein sei, daß alle

<sup>1)</sup> W. Glaser, ZS. f. Phys. **83**, 104, 1933 oder ebenda **97**, 177, 1935; ferner Beiträge zur Elektronenoptik. Vorträge von der Physikertagung 1936, S. 24 ff. Leipzig, Verlag Joh. Ambr. Barth, 1937. Im folgenden zitiert als „Beiträge“.

— <sup>2)</sup> B. v. Borries u. E. Ruska, Deutsche Patentanmeldung B. 154916 VIII c/21 g vom 16. März 1932. — <sup>3)</sup> O. Scherzer, ZS. f. Phys. **101**, 23, 1936. — <sup>4)</sup> R. Rebsch u. W. Schneider, ebenda **107**, 138, 1937.

höheren Potenzen derselben gegenüber der niedrigsten Potenz vernachlässigt werden können. Die magnetische Feldstärke  $H(z)$  längs der Achse muß dabei noch der weiteren einschränkenden Bedingung

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} H(z) dz \right| \leq \sqrt{\frac{mV}{e}}$$

genügen, wobei  $V$  die Beschleunigungsspannung darstellt.

Nun bedeuten zwar die angeführten Annahmen von unendlich schwachen Feldern für die Rechnung eine große Vereinfachung, aber sie bedingen leider, daß die so erzielten Ergebnisse — um Scherzers<sup>1)</sup> eigene Worte zu gebrauchen — „praktisch bedeutungslos“ werden. Denn es ist ja von vornherein klar, daß die beiden Annahmen eines sehr kurzen und dabei sehr schwachen Feldes in gewissem Sinne einander ausschließen. Soll ein sehr kurzes Feld eine merkliche Beeinflussung des Elektronenstrahles hervorrufen, dann darf es eben nicht sehr schwach sein und umgekehrt<sup>2)</sup>.

Rechnet man ohne die Voraussetzung eines „schwachen“ Feldes, so verlangt die Bestimmung der kurzen elektrischen Linse von kleinstem Öffnungsfehler grundsätzlich eine andere mathematische Behandlung wie die entsprechende magnetische Linse. Die Tatsache, daß das Magnetfeld die Voltgeschwindigkeit der Elektronen unverändert läßt, bedingt, daß die Behandlung der Magnetlinse bedeutend einfacher wird als die der elektrischen. Nur im Falle, daß man — wie Scherzer — unendlich schwaches Feld voraussetzt, wird dieser grundsätzliche Unterschied verwischt und beide Aufgaben werden auch mathematisch vollkommen identisch. Nur deshalb konnte so das für die kurze und schwache elektrische Linse gefundene Ergebnis unmittelbar auf die schwache Magnetlinse übertragen werden. Im folgenden soll daher bloß die kurze Magnetlinse von kleinstem Öffnungsfehler bestimmt werden. Für das kurze elektrische Feld wollen wir lediglich eine einfache Formel zur Bestimmung des Öffnungsfehlers angeben, von welcher die entsprechende Aufgabe der Bestimmung der korrigierten kurzen elektrischen Linse ihren Ausgang nehmen müßte.

Wir beginnen zunächst mit einem allgemeinen Ähnlichkeitsgesetz der Elektronenbewegung in elektromagnetischen Feldern, zu dem wir geführt werden, wenn wir die Bewegungsgleichungen dimensionslos schreiben. Es sei  $v_0$  die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen in das abbildende

<sup>1)</sup> O. Scherzer, Beiträge S. 17. — <sup>2)</sup> Für Magnetlinsen läßt sich auf Grund unserer strengen Formeln (71) die Voraussetzung eines „schwachen“ Feldes auch für gewisse praktische Fälle rechtfertigen.



Feld eintreten. Wenn  $V$ , die bis zu diesem Zeitpunkte von ihnen durchfallene Beschleunigungsspannung ist, so gilt

$$\frac{m}{2} v_0^2 = e V. \quad (2)$$

Die Elektronengeschwindigkeit soll in Bruchteilen von  $v_0$  gemessen werden. Kennzeichnet man im folgenden dimensionslose Größen durch Überstreichen, so gilt

$$\mathbf{v} = v_0 \bar{\mathbf{v}}. \quad (3)$$

Ferner schreibe man

$$\mathfrak{H} = H_0 \bar{\mathfrak{H}} \quad (4)$$

wobei  $H_0$  etwa die maximale Feldstärke bedeutet. Ist  $l_0$  eine kennzeichnende Länge des magnetischen Feldes, z. B. der Radius der felderzeugenden Spule oder im Falle des symmetrischen Feldes seine Halbwertsbreite oder die irgendwie definierte Feldlänge, so wollen wir alle vorkommenden Längen als Vielfache dieser Größe schreiben. Als Zeiteinheit können wir dann  $l_0/v_0$  wählen, also schreiben:

$$t = \frac{l_0}{v_0} \bar{t}. \quad (5)$$

Statt  $\varphi$  (elektrisches Potential) schreibe man

$$\varphi = V \bar{\varphi} = \frac{m}{2e} v_0^2 \bar{\varphi}. \quad (6)$$

Wenn man diese Größen in die Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e (\text{grad } \varphi + \mathfrak{H} \times \mathbf{v}) = e \frac{d\varphi}{dh} + e (\mathfrak{H} \times \mathbf{v})$$

eingführt, erhält man

$$\frac{d\bar{\mathbf{v}}}{d\bar{t}} = \frac{1}{2} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{h}} + \frac{e}{m} \frac{H_0 l_0}{v_0} (\bar{\mathfrak{H}} \times \bar{\mathbf{v}}).$$

Hieraus erkennt man, daß die Elektronenbahn wesentlich durch die Größe

$$\frac{e}{m} \frac{H_0 l_0}{v_0}$$

oder, wenn man davon das Quadrat nimmt und  $v_0$  durch (2) ersetzt, durch die dimensionslose Zahl

$$\kappa = \frac{e}{m} \frac{H_0^2 l_0^2}{V} \quad (7)$$

bestimmt ist. Zwei zu gleichen Feldern  $\bar{\varphi}$  und  $\bar{\mathfrak{H}}$  gehörende Elektronenbahnen sind dann ähnlich, wenn sie gleiche „Kennzahlen  $\varkappa$ “ besitzen. Läßt man z. B. die Voltgeschwindigkeit der Elektronen auf den  $k$ -fachen Wert zunehmen, so bleibt die Bahn erhalten, wenn man gleichzeitig  $H_0$  auf den  $\sqrt{k}$ -fachen Wert steigen läßt oder die Bahn wird im Maßstab  $1:\sqrt{k}$  vergrößert, wenn man  $H_0$  unverändert läßt,  $V$  auf den  $k$ -fachen und den Radius der Magnetspule auf den  $\sqrt{k}$ -fachen Wert vergrößert usw.<sup>1)</sup> Ein Vergleich der jeweiligen Öffnungsfehler zweier verschiedener elektromagnetischer Systeme wird nur dann sinnvoll sein, wenn man ihn auf gleiche Kennzahlen  $\varkappa$  bezieht.

$$\text{Aus (1) folgt für } \overline{\Delta r} = \frac{\Delta r}{l_0} \text{ mit } \overline{r_B} = \frac{r_B}{l_0} \\ \overline{\Delta r} = B l_0^2 \overline{r_B}^2.$$

Die dimensionslose Größe  $B l_0^2$  wird dabei eine bestimmte Funktion der dimensionslosen Kennzahl (7)

$$\frac{\overline{\Delta r}}{\overline{r_B}^2} = B l_0^2 = F\left(\frac{e}{m} \frac{H_0^2 l_0^2}{V}\right). \quad (8)$$

Im allgemeinen wird man von zwei Systemen, die man in bezug auf den Korrektionszustand des Öffnungsfehlers vergleicht, noch verlangen, daß sie gleiche Brennweiten  $f$  besitzen. Da die Brennweite allein durch die Elektronenbahn bestimmt ist, gilt eine Gleichung der Gestalt

$$\frac{l_0}{f} = g\left(\frac{e}{m} \frac{H_0^2 l_0^2}{V}\right), \quad (9)$$

<sup>1)</sup> Im rein elektrischen Feld ( $H_0 = 0$ ) erhält man

$$\frac{d\bar{v}}{d\bar{t}} = \frac{1}{2} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{h}} = \frac{1}{2} \text{grad } \bar{\varphi}, \quad (*)$$

bei gleichem Potentialverlauf  $\bar{\varphi}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  sind also alle Bahnen von geladenen Teilchen (unabhängig von ihrer Ladung und Masse) ähnlich. Insbesondere bleibt die Bahn gleich, wenn man das Verhältnis der Elektrodenspannungen unverändert läßt. Dieser Satz gilt nicht mehr für sehr schnelle (relativistische) Teilchen, da dann Gleichung (2), auf welcher seine Gültigkeit beruht, nicht mehr besteht, denn es ist nicht mehr  $v_0^2$  proportional zu  $V$ . An Stelle von (\*) tritt

$$\frac{d}{d\bar{t}} \frac{\bar{v}}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}} = \frac{1}{2} \frac{\left(1 + \frac{e}{m c^2} V\right)^2}{\left(1 + \frac{2e}{m c^2} V\right)} \frac{d\bar{\varphi}}{d\bar{h}},$$

so daß also die Bewegung von  $\frac{e}{m} V$  abhängig ist.

wobei  $g$  eine bestimmte Funktion ihres Arguments bedeutet. Löst man diese Gleichung nach dem Argument  $\frac{e}{m} \frac{H_0^2 l_0^2}{V}$  auf, und setzt dies in (8) ein, dann ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\overline{\Delta r}}{\overline{r_B^3}} = G\left(\frac{l_0}{f}\right), \quad (10)$$

in der  $G$  eine bestimmte Funktion von  $l_0/f$  darstellt. Beim Vergleich der Öffnungsfehler handelt es sich also um den Vergleich der entsprechenden Werte der Funktionen  $G$  für das gleiche Argument. Alle ähnlich vergrößerten Systeme, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zu gleichen  $l_0/f$ -Werten gehören, führen also — wie es natürlich sein muß — zu dem gleichen Wert

$$\text{von } \frac{\overline{\Delta r}}{\overline{r_B^3}} = G\left(\frac{l_0}{f}\right).$$

Man wähle die optische Achse als die  $z$ -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Der Durchstoßpunkt der Blendenebene mit der  $z$ -Achse werde mit  $z_B$ , der Durchstoßpunkt der  $z$ -Achse mit der Dingenbene werde mit  $z_0$ , derjenige mit der Bildebene mit  $z_1$  bezeichnet. Nach den an anderer Stelle angegebenen Formeln läßt sich der Wert von  $B$  aus dem Verlauf  $\Phi(z)$  des elektrischen Potentials und aus der  $z$ -Komponente der magnetischen Feldstärke  $H(z)$  längs der  $z$ -Achse berechnen. Wir wollen uns zunächst mit dem rein magnetischen Feld befassen. Ist  $e/m$  die spezifische Ladung des Elektrons,  $V$  die durchfallene Beschleunigungsspannung, alles gemessen in elm. CGS-Einheiten, so ist  $B$  nach „Beiträge“ S. 32 gegeben durch

$$B = \frac{1}{h_1'} \frac{e}{16 m V} \int_{z_0}^{z_1} \left[ \left( \frac{e}{8 m V} H^4 - H H'' \right) h^4 + 2 H^2 h^2 h'^2 + \frac{8 m V}{e} h'^4 \right] dz. \quad (11)$$

$h(z)$  bedeutet hierin eine „achsennahe“ Elektronenbahn, also eine Lösung der Differentialgleichung

$$\boxed{h'' = - \frac{e}{8 m V} H^2(z) h,} \quad (12)$$

welche durch die beiden Bedingungen

$$\boxed{h(z_0) = 0, \quad h(z_B) = 1} \quad (13)$$

festgelegt ist.  $h_1' = \left( \frac{dh}{dz} \right)_{z=z_1}$  ist insbesondere die Ableitung von  $h$  im Bildpunkt.

Im folgenden wollen wir uns nun auf das „kurze“ Magnetfeld beschränken. Wir nehmen an, daß das Feld nur auf einem Stück der  $z$ -Achse von Null merklich verschieden ist, das gegen die Brennweite klein ist. In diesem Falle können wir voraussetzen, daß sich die radiale Entfernung eines Elektronenstrahles innerhalb des kurzen Feldbereiches nicht merklich ändert, so daß wir im ganzen Feldbereich  $h = 1$  setzen dürfen. Um diese Vereinfachung in der Formel (11) ausnützen zu können, wollen wir den Ausdruck  $B$  mit Hilfe der Gleichung (12) so umformen, daß in ihm nur mehr die Funktion  $h(z)$  und nicht mehr die Ableitung  $h'$  vorkommt. Da sowohl für  $z = z_0$  wie auch für  $z = z_1$   $h$  verschwindet, erhalten wir durch einige partielle Integrationen aus (11), bei denen immer jeweils  $h''$  nach (12) durch  $h$  ersetzt wird, für  $B$  die Formel

$$B = \frac{1}{h_1'} \frac{e}{16 m V} \int_{z_0}^{z_1} \left[ \frac{e}{3 m V} H^4 + H'^2 - \frac{1}{12} (H^2)'' \right] h^4 dz. \quad (14)$$

Auf Grund unserer obigen Annahme wollen wir nun in diesem Ausdruck  $h = 1$  setzen.

Da wir Ding und Bild im feldfreien Gebiet annehmen, also für  $z = z_0$  und  $z = z_1$   $(H^2)' = 0$  ist, fällt das letzte Glied bei der Integration in (14) weg. Für  $1/h_1'$  können wir noch die Bildweite  $b$  entsprechend  $\frac{1}{h_1'} = -b$  einführen. Schließlich können wir noch die Integrationsgrenzen  $z_0$  und  $z_1$  durch  $-\infty$  und  $+\infty$  ersetzen. So ergibt sich entgültig

$$B = -\frac{eb}{16 m V} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{e}{3 m V} H^4 + H'^2 \right) dz. \quad (15)$$

In dimensionsloser Schreibweise, bei der wieder Striche Ableitungen nach  $\zeta = \frac{z}{l_0}$  bedeuten sollen, erhält man

$$\frac{\Delta r}{r_B^3} = B l_0^2 = -\frac{e}{16} \frac{b}{l_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{3} \bar{H}^4 + \bar{H}'^2 \right) d\zeta. \quad (16)$$

Im rein elektrischen Feld kann man ganz entsprechend vorgehen. Mit Hilfe der Gleichung auf S. 32 aus „Beiträge“ kann man den Ausdruck



für  $B$  zunächst so umformen, daß er nur  $h$  enthält. Wenn man nun den Übergang zur „kurzen“ Linse dadurch vollzieht, daß man  $h = 1$  setzt, erhält man

$$B = -\frac{5}{64} \frac{b}{\sqrt{\Phi_1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( \frac{\Phi''}{\Phi} \right)^2 + \frac{1}{12} \left( \frac{\Phi'}{\Phi} \right)^4 \right] \sqrt{\Phi} \, dz \quad (17)$$

oder dimensionslos

$$\frac{\Delta r}{r_B^3} = B l_0^3 = -\frac{5}{64} \frac{b}{\sqrt{\Phi_1}} \frac{b}{l_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( \frac{\Phi''}{\Phi} \right)^2 + \frac{1}{12} \left( \frac{\Phi'}{\Phi} \right)^4 \right] \sqrt{\Phi} \, d\zeta, \quad (18)$$

wobei die Striche Ableitungen nach  $\zeta$  bedeuten. Auch für den Öffnungsfehler der kombinierten, kurzen elektrisch-magnetischen Linse läßt sich in ganz entsprechender Weise eine einfache Formel angeben.

Die Aufgabe, die kurze Magnetlinse von kleinstem Öffnungsfehler zu suchen, besteht nun darin, jenen Feldverlauf  $H(z)$  zu bestimmen, für welchen das Integral (15) seinen kleinsten Wert annimmt. Dabei wollen wir, daß alle Felder  $H(z)$ , die wir zum Vergleich heranziehen, noch eine gemeinsame Eigenschaft haben. Sie sollen die gleiche Brennweite ergeben, welche sich für das kurze Magnetfeld durch

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mV} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 \, dz. \quad (19)$$

berechnet<sup>1)</sup>. Die beiden Hauptebenen fallen für das kurze Feld zusammen und liegen bei symmetrischer Feldverteilung in der Linsenmitte.

Die Aufgabe besteht also darin, das Minimum von

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{e}{8mV} H^4 + H'^2 \right) dz \rightarrow \text{Min} \quad (20)$$

zu bestimmen unter der Nebenbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} H^2 \, dz = \text{const.} \quad (21)$$

Da offenbar die gesuchte Feldverteilung symmetrisch sein wird:

$$H(z) = H(-z),$$

<sup>1)</sup> H. Busch, Arch. Elektrotechn. 18, 583, 1927.

kann man die Integration auch von Null bis Unendlich wählen, also (20) und (21) durch

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{e}{3mV} H^4 + H'^2 \right) dz \rightarrow \text{Min}, \quad (22)$$

$$\int_0^{\infty} H^2 dz = \text{const} \quad (23)$$

ersetzen.

Bezeichnet man den durch die Nebenbedingung hereinkommenden Lagrangeschen Faktor mit  $\lambda$ , so hat man also für das gesuchte Feld die Bedingung

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial}{\partial H'} \left( \frac{e}{3mV} H^4 + H'^2 + \lambda H^2 \right) = \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{e}{3mV} H^4 + H'^2 + \lambda H^2 \right)$$

oder

$$H'' = \frac{4e}{3mV} H^3 + \lambda H. \quad (24)$$

Als Lösungen kommen nur solche Felder  $H(z)$  in Betracht, die ein Maximum besitzen und nach beiden Seiten nach Null abfallen, also eine Art glocken-

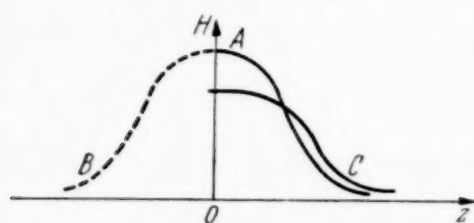


Fig. 2.

förmigen Verlauf haben. Das Koordinatensystem legen wir so, daß sich das Feldmaximum in  $z = 0$  befinde. Für die Lösungen der Differentialgleichung (24) hat man also zu verlangen, daß die Ableitung  $H'(z)$  an der Stelle  $z = 0$  verschwinde und daß die

$z$ -Achse eine Asymptote darstelle. Man wird also Kurvenzüge  $AC$  der Art, wie sie Fig. 2 zeigt, betrachten, die alle das gleiche Quadratintegral (23) (gleiche Brennweite) ergeben und unter diesen Kurven gerade diejenige auswählen für welche der Ausdruck (22) seinen kleinsten Wert annimmt. Dieser so gefundene Kurvenzug wäre dann noch an der  $H$ -Achse zu spiegeln, um das Feld auch noch nach der linken Seite vom Maximum hin fortzusetzen. So ergibt sich z. B. in Fig. 2 der vollständige Feldverlauf  $BAC$ .

Nun werden wir aber sehen, daß man für eine reelle Lösung von (24) die beiden eben aufgestellten Forderungen nicht gleichzeitig erfüllen kann. Man hat zwei Möglichkeiten<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Wertvolle Diskussionsbemerkungen verdanke ich B. v. Borries, Berlin.

1. Man läßt — wie es in der Praxis immer der Fall ist — das Feld allmählich gegen Null abfallen (so daß die  $z$ -Achse eine Asymptote darstellt). Dann aber kann man für eine reelle Lösung die Forderung, daß die Ableitung an der Stelle  $z = 0$  verschwinde, nicht erfüllen. Die Ableitung an der Stelle  $z = 0$  erhält einen endlichen Wert. Durch Spiegelung der Kurve an der Ordinatenachse ergibt sich dann eine Lösung, welche an der Stelle  $z = 0$  einen Sprung der Ableitung aufweist, so daß  $H(z)$  in  $z = 0$  eine Spitze hat, wie es Fig. 3a zeigt.

2. Man erfüllt die Forderung  $H' = 0$  für  $z = 0$ , so daß das Feld in  $z = 0$  ein reguläres Maximum aufweist, dann aber muß man ein an einer

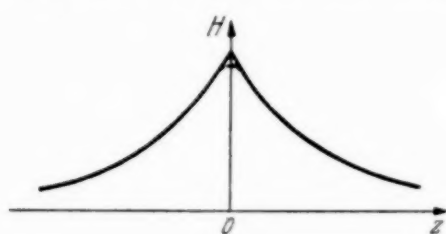


Fig. 3 a.

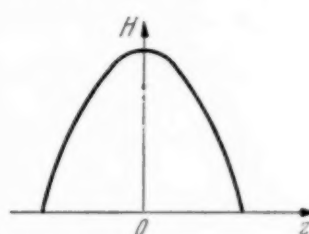


Fig. 3 b.

bestimmten Stelle plötzlich abbrechendes Feld voraussetzen, wie es Fig. 3 b zeigt.

Berechnet man für beide Feldtypen die numerische Größe des Öffnungsfehlers, so erkennt man, daß das Feld mit der Spitze (Fig. 3a) einen kleineren Öffnungsfehler besitzt, als das abbrechende Feld (Fig. 3b). Da es ferner für den numerischen Wert des Öffnungsfehlers nicht viel ausmacht, wenn man die „Feldspitze“ in  $z = 0$  ein wenig „abrundet“, wie es in Fig. 3a durch den punktierten Kurvenzug angedeutet ist, wird man also diesen Feldtypus als den in bezug auf den Öffnungsfehler günstigsten zu betrachten haben.

Multipliziert man (24) mit  $2H'$ , so ergibt eine Integration

$$H'^2 = \frac{2}{3} \frac{e}{mV} H^4 + \lambda H^2 + C_1, \quad (25)$$

wobei  $C_1$  eine Integrationskonstante bedeutet.

Behandeln wir zunächst den ersten Fall.

Soll für einen bestimmten Wert der Abszisse  $z$ , z. B. für  $z = \infty$ , sowohl  $H$  wie auch  $H'$  verschwinden, so hat man  $C_1 = 0$  zu setzen. Schreibt man zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{2e}{3mV}, \quad (26)$$

so gilt demnach

$$\frac{dH}{H\sqrt{\alpha H^2 + \lambda}} = \frac{d\left(\frac{1}{H}\right)}{\sqrt{\alpha + \frac{\lambda}{H^2}}} = dz$$

oder integriert

$$H = \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{\alpha}}}{\sin(\sqrt{\lambda}z + C)}, \quad (27)$$

wobei  $C$  eine Integrationskonstante darstellt. Diese Lösung genügt der Bedingung, daß sowohl  $H$  wie auch  $H'$  im Unendlichen verschwindet. Will man außerdem, daß  $H'$  auch noch an der Stelle  $z = 0$  verschwinde, so ergäbe dies für  $C$  den Wert  $C = -\frac{i\pi}{2}$  ( $i = \sqrt{-1}$ ), und das würde zur Lösung

$$H(z) = \sqrt{\frac{\lambda}{\alpha}} \frac{1}{\cos \sqrt{\lambda}z} \quad (28)$$

führen. Diese Lösung aber ist unbrauchbar. Denn wenn  $\lambda$  positiv ist, wäre  $H$  in (28) imaginär und kommt daher als möglicher Feldverlauf nicht in Betracht. Ist dagegen  $\lambda$  negativ, so wäre zwar  $H$  reell, es geht aber dafür  $\cos \sqrt{\lambda}z = \cos i\sqrt{-\lambda}z$  über in  $\cosh \sqrt{-\lambda}z$ , so daß  $H$  im Unendlichen nicht mehr verschwände.

Es muß daher auf die Erfüllung der weiteren Bedingung  $H' = 0$  für  $z = 0$  verzichtet werden. Die beiden Konstanten  $\lambda$  und  $C$  können aus der vorgegebenen Brennweite (19) und aus der Feldstärke  $H_0$  für  $z = 0$  in der Feldmitte bestimmt werden. Statt der Größe  $H_0$  wird man jedoch nach den früheren Ausführungen zweckmäßigerweise die dimensionslose Zahl

$$z = \frac{e}{m} \frac{H_0^2 f^2}{V} \quad (29)$$

einführen.

Aus (19) und (27) findet man so zunächst

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{4mV} \frac{\sqrt{\lambda}}{\alpha} \left( \frac{\cos C}{\sin C} - 1 \right). \quad (30)$$

Ferner ist nach (72)

$$H_0 = \frac{\sqrt{\frac{\lambda}{\alpha}}}{\sin C}. \quad (31)$$



Setzt man aus (31) für  $\sqrt{\lambda}$  in (30) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{4mV} \frac{H_0}{\sqrt{\alpha}} (\operatorname{Coj} C - \operatorname{Sin} C). \quad (32)$$

Nach den Definitionen

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{Coj} C &= \frac{1}{2} (e^C + e^{-C}), \\ \operatorname{Sin} C &= \frac{1}{2} (e^C - e^{-C}), \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

kann man hierfür auch schreiben

$$\frac{1}{f} = \frac{H_0}{4mV} \sqrt{\frac{3mV}{2e}} e^{-C}, \quad (34)$$

wobei für  $\alpha$  aus (26) eingesetzt worden ist. Nach (29) und (34) gilt also

$$e = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3z}{2}}. \quad (35)$$

Für  $\sqrt{\lambda}$  ergibt sich dann aus (31)

$$\sqrt{\lambda} = H_0 \sqrt{\alpha} \operatorname{Sin} C = \left( \frac{z}{8} - \frac{4}{3} \right) \frac{1}{f}. \quad (36)$$

Nach (27) und (31) kann man schreiben

$$H(z) = \frac{H_0 \operatorname{Sin} C}{\operatorname{Sin}(\sqrt{\lambda} z + C)} = \frac{(1 - e^{-2C}) e^{-\sqrt{\lambda} z}}{1 - e^{-2C} e^{-2\sqrt{\lambda} z}}. \quad (37)$$

Wenn man hierin aus (35) und (36) für  $\sqrt{C}$  und  $\sqrt{\lambda}$  einsetzt, erhält man endgültig  $H(z)$  als Funktion der Brennweite  $f$  und der Kennzahl  $z$  in der Gestalt

$$H(z) = H_0 \left( 1 - \frac{32}{3z} \right) \frac{e^{-\left( \frac{z}{8} - \frac{4}{3} \right) \frac{z}{f}}}{1 - \frac{32}{3z} e^{-\left( \frac{z}{4} - \frac{8}{3} \right) \frac{z}{f}}}. \quad (38)$$

Statt (38) kann man auch die für die Rechnung oft bequemere Formel

$$H(z) = \frac{H_0 \operatorname{Sin} C}{\operatorname{Sin} \left[ \left( \frac{z}{8} - \frac{4}{3} \right) \frac{z}{f} + C \right]} \quad (39)$$

benutzen, bei der die Konstante  $C$  nach (35) durch

$$C = \ln \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3z}{2}} \quad (40)$$

gegeben ist.

Um einen Überblick über die Größe der Kennzahl  $z$  zu bekommen, wollen wir eine Länge  $D$  einführen, welche uns die axiale Feldausdehnung kennzeichnet. Wir wollen sie als die halbe „Feldbreite“ bezeichnen und durch

$$D = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} z H^2 dz}{\int_{-\infty}^{\infty} H^2 dz} \quad (41)$$

definieren.  $D$  ist die Abszisse des Schwerpunktes des Flächenstückes, welches von den beiden Koordinatenachsen und der Kurve  $H^2(z)$  eingeschlossen wird. Durch Einsetzen aus (39) erhält man

$$\frac{D}{f} = -\frac{3}{8} \ln \left( 1 - \frac{32}{3z} \right). \quad (42)$$

Hieraus ergibt sich zunächst, daß  $z$  niemals kleiner als  $\frac{32}{3} = 10,6$  sein darf.

Ferner folgt

$$z = \frac{32}{3} \frac{1}{1 - e^{-\frac{8D}{3f}}}. \quad (43)$$

Verlangt man z. B.  $\frac{f}{D} = 5$ , so folgt aus (43)  $z = 26$ .  $\frac{f}{D} \sim 9$  entspricht

$z = 40$ . Fig. 4 gibt eine Darstellung der Funktion  $\bar{H}\left(\frac{z}{f}\right) = \frac{H}{H_0}$  aus (38)

für diesen Wert der Kennzahl  $z$ . Nun ist die ganze Ableitung nur für ein kurzes Feld gültig, für welches die Brennweite  $f$  einige Male größer sein muß als die Feldbreite  $2D$ . Ist also  $D/f$  groß gegen 1, dann kann man statt (43) auch

$$z \approx \frac{4f}{D} \quad (44)$$

schreiben. Ist  $z \gg \frac{32}{3} = 10,6$ , so kann (38) durch die einfachere Funktion

$$H(z) = H_0 e^{-\frac{z}{8} \frac{z}{f}} \quad (45)$$

ersetzt werden.

Für die den Öffnungsfehler bestimmende Konstante  $B$  aus (15) ergibt die Ausrechnung, wenn man für  $H$  aus (38) bzw. (39) einsetzt, zunächst

$$|B| = \frac{b}{16} \frac{e}{mV} H_0^3 \sqrt{\frac{2e}{3mV}} \mathfrak{Cof} C. \quad (46)$$

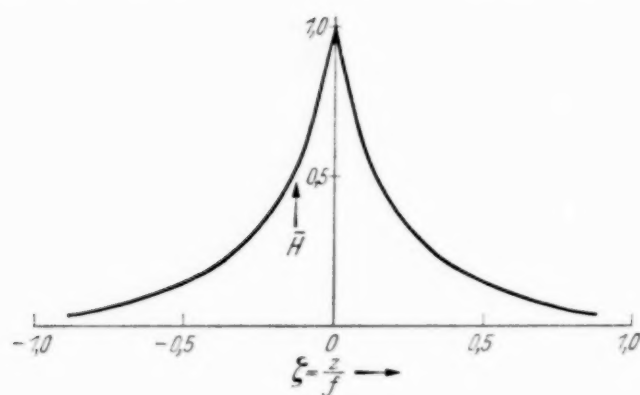


Fig. 4.

Die Größe des Öffnungsfehlers soll nun durch eine dimensionslose Zahl gekennzeichnet werden, um auch verschiedene abbildende magnetische Felder hinsichtlich des Öffnungsfehlers vergleichen zu können. Wir wollen dazu die dimensionslose Zahl

$$A = \frac{\Delta r}{b} : \left(\frac{r_B}{f}\right)^3 = \frac{|B|f^3}{b} \quad (47)$$

verwenden, welche das Verhältnis des auf die Bildweite  $b = 1$  bezogenen Radius  $\Delta r$  des Zerstreuungskreises zur dritten Potenz der Lichtstärke  $\left(\frac{r_B}{f}\right)^3$  darstellt. Aus (1) und (46) erhält man so mit der Kennzahl  $z$  für diese „Aberrationszahl“  $A$  den Wert

$$A = 0,083z + 0,007z^2 \quad \left(z = \frac{e}{m} \frac{H_0^3 f^2}{V}\right). \quad (48)$$

Für  $z = 20$  ergibt sich z. B.  $A = 4,78$ .

Nun soll der zweite Fall behandelt werden, bei dem die „Spitze“ an der Stelle  $z = 0$  vermieden wird. Es muß dafür aber — wie wir sehen werden — ein „abbrechendes“ Feld angenommen werden. Man geht wieder von (25) aus. Nur wird nicht vorausgesetzt, daß  $C_1 = 0$  sei. Man setze

$$H^4 + \frac{3mV}{2e} \lambda H^2 + \frac{3mV}{2e} C_1 = (\alpha^2 - H^2)(\beta^2 - H^2),$$

wobei also  $\alpha^2$  und  $\beta^2$  die Wurzel der Gleichung

$$H^4 + \frac{3mV}{2e} \lambda H^2 + \frac{3mV}{2e} C_1 = 0$$

darstellen. Sie sind bestimmte Funktionen der Konstanten  $\lambda$  und  $C_1$ . So erhält man

$$\frac{dH}{\sqrt{(\alpha^2 - H^2)(\beta^2 - H^2)}} = \sqrt{\frac{2e}{3mV}} dz. \quad (49)$$

Wenn man zur Abkürzung

$$\frac{H}{\alpha} = y, \quad \frac{\alpha^2}{\beta^2} = k^2 \quad (50)$$

setzt, kann man schreiben

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{(1 - y^2)(1 - k^2 y^2)}} = \beta \sqrt{\frac{2e}{3mV}} z - C_1, \quad (51)$$

wenn  $C_1$  eine weitere Integrationskonstante bedeutet. Damit hat sich ein Integral ergeben, das aus der Theorie der Pendelschwingungen mit endlicher Amplitude wohlbekannt ist. Für kleine Pendelamplituden, d. h. für kleine

Werte von  $k$  wird aus (51) der arcsin  $y$ . In diesem Falle ist also  $y$  der Sinus der rechten Seite von (51). Wir werden sehen, daß auch im hier betrachteten Falle nur so kleine Werte des Parameters  $k$  in Betracht kommen, daß man mit den gewöhnlichen trigonometrischen Funktionen voll auskommt. Im allgemeinen ist es so, daß das durch die Gleichung (51) definierte  $y$  eine gewisse Verallgemeinerung der trigonometrischen Sinusfunktion der rechten Seite darstellt und mit dieser viele Eigenschaften gemeinsam hat. Man nennt die linke Seite von (51) das elliptische Integral erster Gattung mit dem „Modul“  $k$ . Die Umkehrfunktion des elliptischen Integrals erster Gattung heißt Sinus-Amplitude (sin am).  $y = H/\alpha$  ist also die sin am von  $\beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z - C_1$ , oder es gilt

$$H(z) = \alpha \sin \text{am} \left[ \beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z - C_1 \right]. \quad (52)$$

Unsere weitere Aufgabe besteht in der Bestimmung der drei Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $C_1$ . Die Größe  $C_1$  bestimmt die Lage des Koordinatenanfangspunktes. Wir wollen ihn an die Stelle des Maximums der Funktion  $H(z)$  legen. Dazu erinnern wir an folgenden Zusammenhang. Ist  $K$  der Wert des sogenannten vollständigen elliptischen Integrals erster Art, also

$$K(k) = \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{(1-y^2)(1-k^2 y^2)}}, \quad (53)$$

so gilt

$$\sin \text{am}(x - K) = - \frac{\cos \text{am } x}{\Delta \text{am } x} = - \sqrt{\frac{1 - \sin^2 \text{am } x}{1 - k^2 \sin^2 \text{am } x}},$$

wobei die übliche Abkürzung  $\Delta q = \sqrt{1 - k^2 \sin^2 q}$  verwendet wurde. Wir wählen  $C_1 = K$  und erhalten so

$$H(z) = - \alpha \frac{\cos \text{am} \beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z}{\Delta \text{am} \beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z}. \quad (54)$$

Da — wie aus (51) folgt — sin am  $x$  zugleich mit  $x$  verschwindet, erhält sowohl  $\cos \text{am} \beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z$  wie auch  $\Delta \text{am} \beta \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z$  für  $z = 0$  den Wert 1. Es ist also

$$H_0 = - \alpha, \quad (55)$$

wenn  $H_0$  den Wert von  $H$  für  $z = 0$  bedeutet.



Statt  $\beta$  können wir gemäß (50) und (55) den Modul  $k$  der elliptischen Funktion einführen und erhalten

$$\beta = \frac{\alpha}{k} = - \frac{H_0}{k}. \quad (56)$$

Damit ergibt sich für  $H(z)$  der endgültige Ausdruck

$$H(z) = H_0 \frac{\cos \operatorname{am} \frac{H_0}{k} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z}{\Delta \operatorname{am} \frac{H_0}{k} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{e}{mV}} z}. \quad (57)$$

Die Formel für das Magnetfeld enthält als einzigen Parameter nur mehr den Modul  $k$ . Dieser wäre nach (19) durch die vorgegebene Brennweite  $f$  auszudrücken. Diese etwas langwierige Integration wollen wir hier nicht ausführen, sondern wollen statt dessen lieber die Feldbreite  $D$ <sup>1)</sup> einführen. Sowohl  $\cos \operatorname{am} x$  wie auch  $\Delta \operatorname{am} x$  sind periodische Funktionen mit der Periode  $2K$ . Das gleiche gilt daher auch für  $H$ . Die Funktion  $\cos \operatorname{am} x$  nimmt seine beiden ersten Nullwerte für die Argumente  $+K$  und  $-K$  an. Da wir ein Feld von endlichem (sogar im Verhältnis zur Brennweite kurzem) Wirkungsbereich suchen, wollen wir außerhalb der beiden Nullstellen die magnetische Feldstärke  $H(z)$  überhaupt gleich Null setzen. Diese beiden Stellen  $z'_0$  und  $z'_1$  verschwindenden Feldes, die zugleich die Begrenzungen des Feldes darstellen, sind

$$z'_0 = - \frac{k}{H_0} \sqrt{\frac{3mV}{2e}} K, \quad z'_1 = \frac{k}{H_0} \sqrt{\frac{3mV}{2e}} K \quad (58)$$

und die gesamte Feldlänge  $D$  ist dann durch

$$D = z'_1 - z'_0 = \frac{2k}{H_0} \sqrt{\frac{3mV}{2e}} K(k) \cdot k \quad (59)$$

gegeben. Von allen Feldern mit der gleichen Länge  $D$  ist dann (57) dasjenige, welches den kleinsten Öffnungsfehler besitzt. Um  $H(z)$ , also den Modul  $k$  durch  $D$  auszudrücken, wollen wir zunächst die Formeln dimensionslos schreiben, um von den besonderen Werten der Beschleunigungsspannung  $V$  und der maximalen Feldstärke  $H_0$  unabhängig zu werden. Wir führen dazu eine neue Längeneinheit  $l_0$  ein, welche durch

$$l_0 = \frac{1}{H_0} \sqrt{\frac{3mV}{2e}} \quad (60)$$

<sup>1)</sup> Diese ist hier anders definiert als auf S. 712.

definiert ist. (Anschaulich bedeutet sie den  $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ -fachen Wert des Radius  $q_0$  der Kreisbahn, welche ein Elektron der Energie  $eV$  im homogenen Magnetfeld  $H_0$  beschreibt.) Man setze

$$\zeta = \frac{z}{l_0}, \quad \delta = \frac{D}{l_0}, \quad \bar{H} = \frac{H}{H_0} \quad (61)$$

und erhält so

$$\bar{H}(\zeta) = \frac{\cos \operatorname{am} \frac{\zeta}{k}}{\Delta \operatorname{am} \frac{\zeta}{k}} \quad (62)$$

und

$$\delta(k) = 2K(k) \cdot k. \quad (63)$$

In einer Zeichnung können wir uns nun die Kurve  $\delta(k) = 2K(k)k$  als Funktion von  $k$  darstellen, indem wir die Werte von  $K$  für jeden Wert von  $k$  den Funktionentafeln von Jahnke-Emde<sup>1)</sup> entnehmen (vgl. Fig. 5). Aus dieser zeichnerischen Darstellung können wir dann zu jeder vorgegebenen Feldlänge  $\delta$  den dazugehörigen Modulwert  $k$  entnehmen. Für diese Werte des Moduls haben wir dann die Funktionen  $\cos \operatorname{am}$

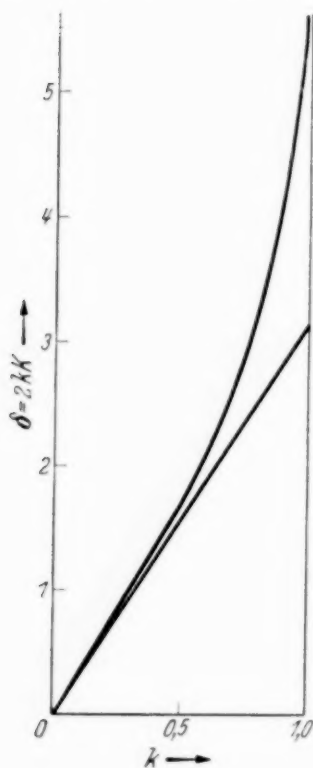


Fig. 5.

$$\frac{\zeta}{k} = \sqrt{1 - \sin^2 \operatorname{am} \frac{\zeta}{k}} \quad \text{und} \quad \Delta \operatorname{am} \frac{\zeta}{k} = \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \operatorname{am} \frac{\zeta}{k}}$$

in (62) zu nehmen, die gleichfalls in dem bekannten Tabellenwerk von Jahnke-Emde<sup>2)</sup> tabuliert vorliegen.

Würde sich ein sehr kleiner Modulwert  $k$  ergeben, dann könnten wir

$K = \frac{\pi}{2}$ ,  $\cos \operatorname{am} \frac{\zeta}{k} = \cos \frac{\zeta}{k}$  und  $\Delta \operatorname{am} \frac{\zeta}{k} = 1$  setzen. Wir erhielten dann nach (62) und (63)

$$H = \cos \frac{\pi}{\delta} \zeta \quad (64)$$

und für die Brennweite würde nach (19) und (64) folgen

$$\frac{1}{f} = \frac{e H_0^2}{16 m V} D \quad \text{oder} \quad \frac{l_0}{f} = \frac{3}{32} \frac{D}{l_0} = \frac{3}{32} \delta. \quad (65)$$

<sup>1)</sup> Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 150. Leipzig 1933; im folgenden zitiert als „J. u. E.“ — <sup>2)</sup> a. a. O. S. 141 ff.

Dieser Zusammenhang zwischen Feldbreite  $D$  und Brennweite  $f$  wird bis auf einen von Eins sehr wenig abweichenden Faktor auch im allgemeinen Falle bestehen. Um uns eine Vorstellung zu machen von der Größe von  $\delta$ , verlangen wir, es solle die Brennweite das  $n$ -fache der Feldbreite betragen ( $f/l_0 = n \delta$ ); aus (65) ergibt sich dann

$$\delta = \sqrt{\frac{32}{3n}},$$

also etwa für  $n = 10$ ,  $\delta = 1,033$ . Für den Modul ergibt sich so aus Fig. 5 der Wert  $k = 0,30$ . In Fig. 6 haben wir den mit diesem Werte berechneten

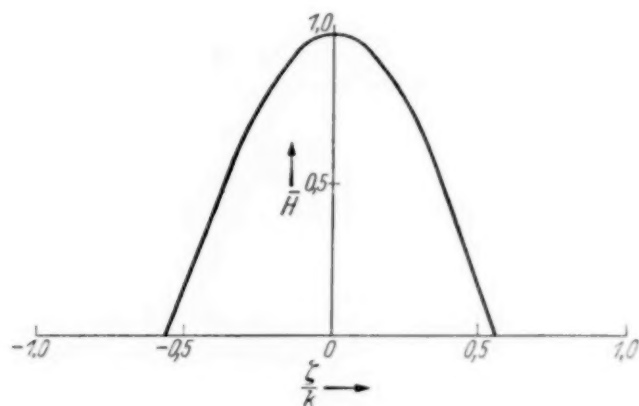


Fig. 6.

Feldverlauf dargestellt, wie er sich auf Grund der strengen Tabellenwerte nach „J. u. E.“ ergibt. Dieser Kurvenverlauf unterscheidet sich von dem des gewöhnlichen Kosinus so wenig, daß sich die Unterschiede bei dem verwendeten Maßstab in unserer Zeichnung überhaupt nicht bemerkbar machen würden. Wir können also mit genügender Genauigkeit für das abbrechende Feld mit kleinstem Öffnungsfehler und der Brennweite  $f$  schreiben

$$H = H_0 \cos \omega z, \quad (66)$$

wobei  $\omega$  durch

$$\omega = \frac{\pi H_0^2}{16 m V} f = \frac{\pi z}{16} \frac{1}{f} \quad (67)$$

gegeben ist.

Der Verlauf des magnetischen Feldes  $\mathfrak{H}(r, z)$  im ganzen Raum kann auf folgende Art bestimmt werden. In dem von Strömen freien Raum ergibt sich  $\mathfrak{H}$  aus einem skalaren Potential  $\psi(r, z)$  nach

$$\mathfrak{H} = -\text{grad } \psi(r, z).$$

Da es sich um ein rotationssymmetrisches Feld handelt, das wegen  $\text{div } \mathfrak{H} = 0$  der Potentialgleichung

$$\Delta \psi = 0$$

genügt, können wir nach einer bekannten Beziehung  $\psi(r, z)$  aus dem Potential  $\psi(0, z) = \psi(z)$  längs der Achse, also aus

$$\psi(z) = - \int_a^z H(z) dz$$

bestimmen. Es gilt nämlich<sup>1)</sup>

$$\psi(r, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(z + ir \sin \alpha) d\alpha.$$

So ergibt sich zunächst

$$\psi(z) = - \frac{H_0}{\omega} \sin \omega z$$

und daher

$$\psi(r, z) = - \frac{H_0}{\omega} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\omega z + i\omega r \sin \alpha) d\alpha$$

oder

$$- \frac{H_0}{\omega} \left[ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \omega z \cos(i\omega r \sin \alpha) d\alpha + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \omega z \sin(i\omega r \sin \alpha) d\alpha \right].$$

Da  $\sin(i\omega r \sin \alpha)$  eine antisymmetrische Funktion des Arguments  $\alpha$  ist, verschwindet das zweite Integral. Auf Grund der Definition der Besselschen Funktion nullter Ordnung<sup>2)</sup>

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(x \sin \alpha) d\alpha$$

können wir daher endgültig schreiben

$$\psi(r, z) = - \frac{H_0}{\omega} \sin \omega z J_0(i\omega r).$$

<sup>1)</sup> H. Bateman, Differential Equations. London, S. 217, Gl. (13). —

<sup>2)</sup> Frank-v. Mises, Die Differentialgleichungen der Physik, I. Bd., S. 412.



Das magnetische Feld ist dann wegen  $J'_0 = -J_1$  durch

$$H_z = H_0 \cos \omega z J_0(i\omega r), \quad H_r = H_0 \sin \omega z \cdot i J_1(i\omega r) \quad (68)$$

gegeben, wobei die beiden Bessel-Funktionen  $J_0$  und  $iJ_1$  gleichfalls in „J. u. E.“ tabuliert sind. Es ist zu beachten, daß in den Gleichungen (66) und (68) die Größe  $H_0$  ebenfalls in gewissem Sinne als eine Funktion von  $z$  zu betrachten ist, die dadurch definiert ist, daß sie für  $|z| < \frac{\pi}{2\omega}$  den konstanten Wert  $H_0$ , für  $|z| \geq \frac{\pi}{2\omega}$  aber den Wert Null annimmt.

Um ein durch seine Potentialflächen  $\psi(r, z) = \text{const}$  gegebenes Magnetfeld experimentell zu verwirklichen, geht man gewöhnlich ganz so vor, wie bei der entsprechenden elektrostatischen Aufgabe. Kapselt man nämlich die Magnetspule mit einer Eisensorte von sehr hoher Permeabilität, so stehen die magnetischen Feldlinien fast senkrecht auf der Oberfläche des Eisenmantels, oder anders gesagt, die Polschuhoberfläche ist mit großer Annäherung eine Fläche konstanter magnetischer Spannung  $\psi(r, z) = \text{const}$ . Um also ein bestimmtes Feld zu verwirklichen, müßte nur die Gestalt der Polschuhe einer Potentialfläche  $\psi(r, z) = \text{const}$  nachgebildet sein. Da jedoch in unserem Falle alle Potentialflächen die optische Achse durchsetzen, ist eine strenge Verwirklichung des berechneten Feldes auf diesem Wege nicht möglich, denn die Flächen  $\psi = \text{const}$  müßten, um den Elektronen den Eintritt zu gestatten, durchbohrt sein, was natürlich eine Abänderung des Feldverlaufs bedeuten würde. Der einzige Weg scheint der zu sein, daß man im elektrolytischen Trog für verschiedene Polschuhformen (Elektroden) den axialen Feldverlauf untersucht und durch ständiges Abändern und Probieren schließlich zu denjenigen Formen zu gelangen trachtet, welche einen axialen Potentialverlauf ergeben, welcher dem gewünschten möglichst nahe kommt. So hätte man noch den Vorteil, daß man stets nur physikalisch realisierbare Möglichkeiten in Betracht zieht. Denn was nützt es, wenn man noch so genau eine bestimmte Elektroden- bzw. Polschuhform ausrechnet, wenn diese so kompliziert wird, daß man sie dann doch nicht experimentell verwirklichen kann.

Was den numerischen Wert für die Aberrationszahl  $A$  des betrachteten Feldes betrifft, so berechnet sich dieser auf Grund von (47) und (15) zu

$$A = 0,125 z + 0,177 z^2 \quad \left( z = \frac{e}{m} \frac{H_0^2 f^2}{V} \right). \quad (69)$$

Für den Wert  $z = 20$  ist somit  $A = 9,58$ .

Zum Schluß wollen wir noch die Öffnungsfehler von einigen anderen Feldern vergleichen, um zu sehen, wie weit sie sich von dem berechneten „idealen“ Feld (38, 39) bzw. (57) unterscheiden. Alle Längen sollen im folgenden auf die Brennweite  $f$  als Längeneinheit bezogen werden. Die Größe des Öffnungsfehlers werde wieder durch die dimensionslose Aberrationszahl  $A$

$$A = \frac{\text{Radius d. Zerstr.-Kreises bez. auf die Bildweite Eins}}{\text{dritte Potenz der Lichtstärke}} = \frac{\Delta r}{b} : \left(\frac{r_B}{f}\right)^3$$

gekennzeichnet, die sich natürlich als Funktion der Kennzahl  $z$  (29) ergeben wird. Für  $H(z)/H_0$  als Funktion von  $z_1$  werde im folgenden  $\mathcal{H}(z)$  und für deren Ableitung nach  $z$ ,  $\mathcal{H}'(z)$  geschrieben. Mit den Abkürzungen

$$J_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}^4 dz, \quad J_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}^2 dz, \quad J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}'^2 dz \quad (70)$$

kann dann  $A$  auf Grund von (15) auf folgende, für die numerische Rechnung sehr zweckmäßige Form gebracht werden:

$$A = \frac{J_4}{6 J_2} z + \frac{J_2 J_0}{128} z^2. \quad (71)$$

Diese Formel soll nun für einige abbildende Magnetfelder ausgewertet werden.

I. Abbrechendes Feld der Gestalt  $\mathcal{H}(z) = 1 - \left(\frac{z}{a}\right)^2$  für  $|z| < a$  und  $\mathcal{H}(z) = 0$  für  $|z| > a$ :

$$A = 0,299 z + 0,0222 z^2 \quad (14,86).$$

II. Abbrechendes Feld der Gestalt  $\mathcal{H}(z) = \cos \frac{\pi}{z} \frac{z}{a}$  für  $|z| < a$  und  $\mathcal{H}(z) = 0$  für  $|z| > a$ . Feld nach Gleichung (66) bzw. (57):

$$A = 0,125 z + 0,0177 z^2 \quad (9,58).$$

III. Glockenförmiger Feldverlauf nach  $\mathcal{H}(z) = e^{-(z/a)^2}$ :

$$A = 0,117 z + 0,0122 z^2 \quad (7,22).$$

IV. Feld des Kreisstromes  $\mathcal{H}(z) = \left[1 + \left(\frac{z}{a}\right)^2\right]^{-3/2}$ :

$$A = 0,109 z + 0,0101 z^2 \quad (6,22).$$

V. Feldabfall nach einer E-Potenz  $\mathcal{H}(z) = e^{-(z/a)}$  oder nach Gleichung (38):

$$A = 0,083 z + 0,007 z^2 \quad (4,76).$$

Diese Formeln dürfen aber nicht zu dem Schlusse verleiten, daß die Aberration um so kleiner werde, je kleiner die Kennzahl  $z$  ist. Dies ist deshalb unberechtigt, weil die Voraussetzung eines gegenüber der Brennweite „kurzen“ Feldes bedingt, daß man mit den  $z$ -Werten nicht unter einen bestimmten Minimalwert herabgehen kann. Bezeichnen wir nämlich mit  $2D$  die Feldausdehnung längs der Achse, so gilt größenordnungsmäßig

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mV} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 dz \sim \frac{eH_0^2 D}{4mV}$$

oder

$$z \sim \frac{4f}{D}.$$

Man sieht daraus, daß z. B. für  $f/D > 5$  die Größe  $z$  mindestens gleich 20 gewählt werden muß. Die sich so für einen Wert  $z = 20$  ergebenden Werte von  $A$  sind für die Felder I. bis V. in der Klammer rechts daneben geschrieben. Aus diesen  $A$ -Werten erhält man die Radien  $Ar$  der Zerstreuungskreise in cm, wenn man sie mit der Bildweite (in cm) und der dritten Potenz der Lichtstärke  $(r_B/f)^3$  multipliziert. Man erkennt, daß das Feld (38) bzw. ein nach einer  $E$ -Potenz abfallendes Feld, den kleinsten Öffnungsfehler besitzt und daß der Öffnungsfehler z. B. des Kreisstromes kleiner ist, als für einen Feldverlauf, welcher der Gaußschen Fehlerkurve entspricht.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule.

## Absolute Wellenlängenbestimmung der $Al K\alpha_{1,2}$ -Linie nach der Konkavgittermethode.

Von **Folke Tyrén** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1938.)

Eine Absolutbestimmung des  $Al K\alpha_{1,2}$ -Dubletts mit Hilfe eines Konkavgitterspektrographen bei streifender Inzidenz (Inzidenzwinkel  $89^\circ$ ) wird beschrieben. Der Wellenlängenwert ist  $8,3397 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ . Damit ergibt sich durch Kombination mit den Ergebnissen der Kristallmessung als Wert der Elektronenladung  $e = (4,803 \pm 0,004) \cdot 10^{-10}$  elst. Einh.

*Einleitung.* Seitdem Bäcklin<sup>1)</sup> im Jahre 1928 eine systematische Abweichung zwischen den Wellenlängenwerten in der konventionellen Kristallskala der Röntgenspektroskopie und in absolutem Maße gefunden hatte, sind neue Messungen nach ähnlichen Methoden ausgeführt worden, welche alle die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Kristallmessung und der Gittermessung bestätigen. Bäcklin<sup>2)</sup> selbst führte anschließend mit einer modifizierten und verfeinerten Methode eine genaue und sehr sorgfältige Absolutbestimmung der  $Al K\alpha_{1,2}$ -Linie aus, während später die amerikanischen Forscher Bearden<sup>3)</sup> sowie Du Mond und Bollman<sup>4)</sup> Präzisionsmessungen einiger Röntgenwellenlängen nach einer etwas anderen Methode durchführten. Der einzige bisherige Versuch, die Wellenlänge durch Relativmessungen zu bestimmen, wurde von Söderman<sup>5)</sup> ausgeführt, der den Wellenlängenwert von  $Al K\alpha_{1,2}$  durch Vergleich mit optischen Linien bestimmte. Er verwendete eine Kombination der gewöhnlichen Plan- und Konkavgitteraufstellung, die auch vom Verfasser<sup>6)</sup> benutzt worden ist, um Wellenlängenmessungen im ultraweichen Röntgengebiete zu machen. Diese Kombination ist von Söderman vorgeschlagen worden, weil nach seiner Ansicht die gewöhnliche Konkavgittermethode bei einem extremen Werte des Inzidenzwinkels ( $89^\circ$ ) niemals befriedigende Resultate liefern kann. Es schien mir von großem Interesse zu sein, die eigentliche Konkavgittermethode sorgfältigst nachzuprüfen, weil diese Methode so viele Vorteile gegenüber anderen bietet. Selbstverständlich muß man in diesem Falle mit äußerster Genauigkeit arbeiten, um überhaupt Erfolg zu haben.

<sup>1)</sup> E. Bäcklin, Dissertation Uppsala Univ. Årsskrift, 1928. — <sup>2)</sup> E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **93**, 450, 1935. — <sup>3)</sup> J. A. Bearden, Phys. Rev. **48**, 385, 1935. — <sup>4)</sup> J. W. M. Du Mond u. V. L. Bollman, Phys. Rev. **50**, 524, 1936. — <sup>5)</sup> M. Söderman, Dissertation Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 9, Nr. 8 (1935). — <sup>6)</sup> F. Tyrén, ZS. f. Phys. **98**, 768, 1936 sowie auch Ark. Mat., Astr. och Fysik Bd. 25 A, Nr. 32, 1937.



Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Konkavgittermethode für Inzidenzwinkel bis mindestens  $89^\circ$  verwendbar ist.

*Experimentelles.* Die Untersuchung ist mit einem Konkavgitterspektrographen Siegbahnscher Konstruktion ausgeführt, die in ihren allgemeinen Grundzügen mehrmals beschrieben worden ist. Ich verweise auf eine frühere Arbeit<sup>1)</sup>, die die wesentlichen Konstruktionsmerkmale des Spektrographen enthält. Nur kleine Änderungen sind vorgenommen, um den neuen Zweck des Spektrographen zu erfüllen. Ein neuer Plattenhalter, der in der Werkstatt des hiesigen Instituts hergestellt und genau zur doppelten Krümmung des Gitters geschliffen wurde, ist an der Bodenplatte des Einsatzes fest angebracht und mit einer Blendenvorrichtung versehen, die mit Hilfe eines kleinen Elektromagneten von außen reguliert werden kann. Außerdem ist eine neue Antikathode konstruiert worden, die mit einem kleinen Federungskörper versehen ist, der eine Verschiebung des Antikathodenstabes von wenigstens 1 cm in axialer Richtung gestattet. Dadurch wird es möglich, die Röntgenstrahlquelle in den Strahlengang einzuführen oder aus ihm herauszubringen, ohne die Evakuierung abzubrechen. Besondere Maßnahmen wurden auch getroffen, um die Stabilität der Aufstellung völlig zu sichern, was mit Hinsicht auf die schräge Inzidenz der Strahlung gegen die Platte von fundamentaler Bedeutung ist.

Das Glasgitter wurde im Jahre 1937 mit der von Siegbahn konstruierten Gitterteilmaschine im Institut mit sehr leichtem Druck geritzt. Es hat eine geteilte Fläche von  $20 \times 10 \text{ mm}^2$  und eine Linienzahl von rund 11500, d. h. 576 Striche pro Millimeter. Der Krümmungshalbmesser ist 471 cm. Die ganze Fläche kann ausgenutzt werden, weil die optimale Breite<sup>2)</sup> im Wellenlängenbereich 30 bis  $120 \text{ \AA}$  zwischen 20 und 30 mm variiert.

Als photographisches Material wurden ausschließlich Schumann-Platten verwendet, die nach Schumanns Originalvorschriften mit genau geschliffenen Glasplatten hergestellt wurden. Es ist mir gelungen, sehr empfindliche Platten herzustellen, die hinreichend feinkörnig und frei von störenden Unebenheiten sind. Um das Auflösungsvermögen des Gitters ganz auszunutzen, darf die Spaltbreite nicht größer als  $1 \mu$  sein. Doch hat es sich gezeigt, daß eine Spaltbreite von 2 bis  $3 \mu$  die Forderungen an Auflösungsvermögen und gute Intensität erfüllt.

Die Zimmertemperatur wurde während jeder Aufnahme möglichst konstant gehalten; die Schwankungen lagen innerhalb einiger Zehntelgrade.

<sup>1)</sup> F. Tyrén, ZS. f. Phys. **98**, 768, 1936 sowie auch Ark. Mat., Astr. och Fysik Bd. 25 A, Nr. 32, 1937. — <sup>2)</sup> B. Edlén, Dissertation Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 9, Nr. 6 (1934).

Das Antikathodenmaterial war reines Aluminiummetall, das für jede Aufnahme erneuert wurde. Dadurch war eine rein metallische Oberfläche gesichert, was deshalb wichtig war, weil man besonders bei leichten Elementen Verschiebungen der Spektrallinien nichtleitender Verbindungen, z. B. der Oxyden, gegen die Linien des reinen Elements gefunden hat.

*Ergebnisse.* Als optische Bezugslinien dienten die Funkenspektren der Elemente Be, B, C und O<sup>1)</sup> 2). Sie wurden photographiert, nachdem die Röntgenaufnahme beendet war. Um aber zu kontrollieren, daß während der mehrstündigen Röntgenaufnahme keine Störung vorgekommen war, wurde auch vorher eine kurzdauernde Funkenaufnahme gemacht. Auf diese Weise treten auch die stärksten Linien mit mäßiger Intensität hervor. Die Linien gehören zu den höchsten Ionisationsstufen der genannten Elemente und sind als Bezugssystem sehr geeignet. Die Wellenlängenwerte der Lyman-Linien sind theoretisch berechnet<sup>1)</sup>. Die Linien haben eine ganz symmetrische Struktur, sind aber im allgemeinen etwas breiter als die He I-ähnlichen Linien. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der optischen Linien, die als Bezugslinien dienten.

Tabelle 1. Optische Referenzlinien im Gebiete 20 bis 100 Å.

$\lambda$ in Å	Spektrum	$\lambda$ in Å	Spektrum	$\lambda$ in Å	Spektrum	$\lambda$ in Å	Spektrum
21,602	O VII	33,734	C VI	50,435	B IV	75,925	Be IV
26,356	C VI	34,973	C V	52,679	B IV	84,758	Be III
26,988	C VI	38,869	B V	59,318	Be IV	88,314	Be III
28,464	C VI	40,270	C V	60,313	B IV	99,688	O VI <sup>3)</sup>
32,754	C V	40,995	B V	60,741	Be IV	100,254	Be III
33,426	C V	48,585	B V	64,063	Be IV	104,813	O VI <sup>3)</sup>

Die Wellenlängen sind nach einer quadratischen Formel berechnet und dann mit Hilfe einer Korrektionskurve korrigiert. Im allgemeinen haben diese Korrektionskurven einen flachen und regelmäßigen Verlauf und zeigen keine scharfen Krümmungen. Die Korrektion ist selten größer als 0,02 Å und kann in den meisten Fällen mit einer Genauigkeit von 0,002 Å bestimmt werden.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der einzelnen Meßresultate, denen in Fig. 1 eine leicht übersichtliche Form gegeben ist.

Aus experimentellen Gründen sind den Ordnungen verschiedene Gewichte zuerteilt. Diese Gewichte lassen sich nicht aus rein theore-

<sup>1)</sup> B. Edlén, Dissertation Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 9, Nr. 6 (1934). — <sup>2)</sup> H. Robinson, Phys. Rev. **51**, 14, 1937. —

<sup>3)</sup> B. Edlén, unpubliziert.

Tabelle 2.  $\lambda$  in Å.

Platte	Ordnung										
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
124	8,3393	8,3395	8,3400	8,3395	8,3399	8,3395	8,3394	8,3397			
126		95	96	97	93	94	92	99	8,3396	8,3396	8,3399
127		90	98	97	94	95	98	99	02	98	92
128		98	00	02	97	98	94	00	02	98	
129		95	00	05	89	95	90	01	97	98	
130		98	00	00	94	98	97	02			
131	93	00	98	03	96	99	98	03	00		
133	97	93	98	97	90	98					
Mittel	8,3394	8,3396	8,3399	8,3400	8,3394	8,3397	8,3395	8,3400	8,3399	8,3398	8,3396
$g$	1	2	5	3	3	5	3	4	3	5	2

tischen Überlegungen berechnen, sondern werden von solchen Größen bestimmt, wie die Ordnungszahl des Spektrums, die Unsicherheit in der Korrektionskurve, die Genauigkeit der Wellenlängenwerte der optischen Linien, die den Wellenlängenwert der betreffenden Ordnung bestimmen, und außerdem die Linienintensität. Die in Tabelle 2 eingetragenen Zahlen sind auf diese Weise berechnet. Der Mittelwert, der mit Hilfe dieses oder eines ähnlichen Systems von Gewichten berechnet wird, stimmt mit dem arithmetischen Mittel nahezu völlig überein. Wir bekommen so als endgültigen Wert der Wellenlänge von  $Al K\alpha_{1,2}$ :

$$\lambda = 8,3397 \pm 0,0003 \text{ Å},$$

wo  $\pm 0,0003 \text{ Å}$  der durchschnittliche Fehler ist, der auch Fehler im optischen Bezugssystem einschließt. Innerhalb dieser Grenzen liegen 50 der registrierten 68 Werte.

Mit Hilfe des Wellenlängenwertes einer in der konventionellen Kristallskala sehr genau ermittelten Spektrallinie ist man, wie bekannt, imstande, gewisse fundamentale physikalische Konstanten zu berechnen. Diese Tatsachen sind eingehend in der Originalarbeit Bäcklins erörtert worden, so daß ich hierauf nicht näher einzugehen brauche. Der Wellenlängenwert des unzerlegten Dubletts

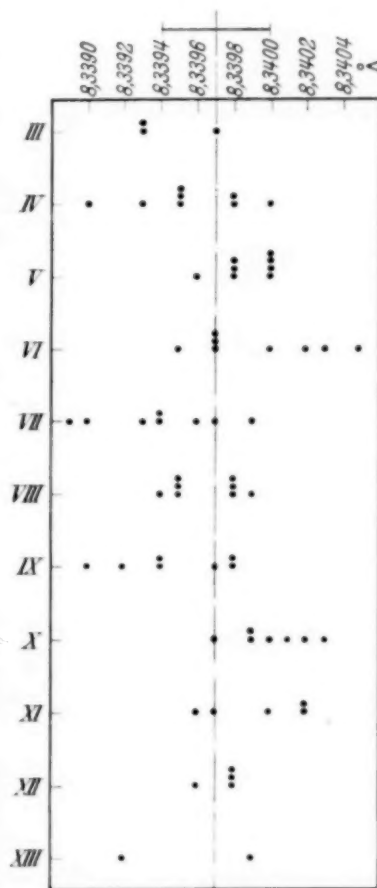


Fig. 1. Graphische Darstellung der Meßergebnisse in den verschiedenen Ordnungen.

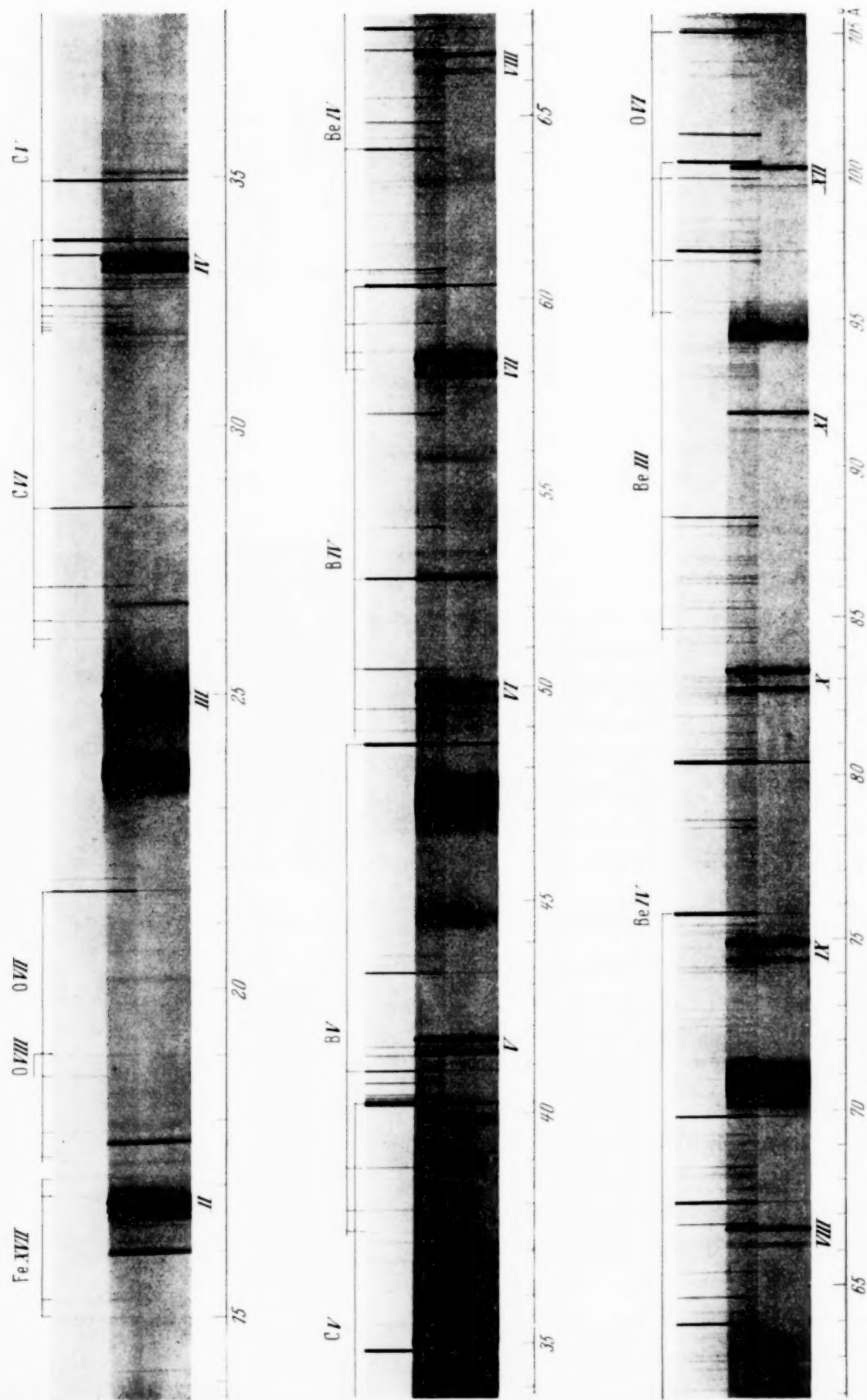


Fig. 2. Das Röntgenemissionsspektrum von Al sowie das optische Spektrum der Elemente Be, B, C und O im Gebiete 15–100 Å. Vergrößerung 4,5-mal.



ist nach Haglund<sup>1)</sup>  $8322,90 \pm 0,20$  X-E. Diese Zahl muß durch eine Korrektur von  $-0,136\%$  an den experimentell bestimmten Atomebenenabstand von Kalkspat angeschlossen werden, wobei sich  $\lambda_0 = 8321,77$  X-E. ergibt. Wir bekommen als Wert der Gitterkonstante von Kalkspat

$$d = 3,0356 \pm 0,0001 \text{ \AA}.$$

Bei Berechnung der Elektronenladung gehen wir von der bekannten Formel

$$e = 2 d^3 \varrho \varphi(\beta) \frac{Q}{M}$$

aus, und berücksichtigen auch die neuen Messungen von  $\varrho$  und  $\varphi(\beta)$ , die von Bearden sowie Du Mond und Bollman<sup>2)</sup> ausgeführt worden sind. Mit

$$\varrho = 2,7103 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3,$$

$$\varphi(\beta) = 1,0960 \pm 0,0005,$$

$$Q = 2,8927 \pm 0,0002 \text{ elst. Einh./Gr.-Ekv.}$$

und

$$M = 100,078 \pm 0,005$$

erhalten wir:

$$\text{Avogadros Konstante } N = (6,022 \pm 0,005) \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1},$$

$$\text{Elektronenladung } e = (4,803 \pm 0,004) \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

Die Fehlergrenzen dieser beiden Konstanten enthalten die Fehler aller Größen, die gemäß der obigen Gleichung die Elektronenladung bestimmen. Die Gittermessungen und die Kristallmessungen haben nur ein Viertel der obigen Fehlergrenzen.

Diese Untersuchung, die Mitte vorigen Jahres in Angriff genommen wurde, war besonders dadurch ermöglicht, daß Herr Prof. Manne Siegbahn ein ausgezeichnetes Gitter zu meiner Verfügung gestellt hat. Für diese Liebenswürdigkeit sowie für sein Interesse an meiner Arbeit möchte ich meinen ehrerbietigen Dank aussprechen. Auch dem jetzigen Präfekten des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Axel E. Lindh, bin ich für das freundliche Entgegenkommen, mit dem er die nötigen Hilfsmittel zur Verfügung gestellt hat, Dank schuldig.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, im März 1938.

<sup>1)</sup> Ph. Haglund, ZS. f. Phys. **94**, 369, 1935. — <sup>2)</sup> R. T. Birge, Rev. Mod. Phys. **1**, 1, 1929; J. A. Bearden, l. c.; J. W. M. Du Mond u. V. L. Bollman, l. c.

## Die Drehkristallmethode als Präzisionsverfahren und deren Vergleich mit der Pulvermethode.

Von **M. Straumanis** und **A. Ievins** in Riga.

(Unter Mitarbeit von K. Karlsons.)

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1938.)

Das Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Gitterkonstanten nach der Methode der Verfasser läßt sich sehr gut auch auf die Drehkristallmethode ausdehnen. Um festzustellen, wie weit die Gitterkonstanten, nach dem Pulver- und Drehkristallverfahren ermittelt, miteinander übereinstimmen, wurde die entsprechende Untersuchung am Steinsalz durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten im Thermostaten. Die Gitterkonstante des Steinsalzpulvers ergab sich dabei zu  $5,62747 \pm 0,00003 \text{ \AA}$  und die der Einkristalle zu  $5,62735 \pm 0,00002 \text{ \AA}$  bei  $18^\circ \text{ C}$ . Der Unterschied von  $0,00012 \text{ \AA}$  läßt sich durch Linienverschiebung infolge Absorption der Einkristalle und durch das unvermeidliche Glühen des Pulvers erklären. Alle fünf Steinsalzkristalle aus verschiedenen Lagerstätten lieferten dieselbe Gitterkonstante. — Messungsreihen mit einem Kriställchen einer komplizierten Verbindung, dem tetragonalen  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ , zeigten, daß auch hier die beiden Konstanten sich sehr gut reproduzieren lassen, die Konstanten verschiedener Kriställchen sich aber voneinander bis zu  $0,008 \text{ \AA}$  unterscheiden. Ein jedes Kriställchen einer komplizierten Verbindung besitzt somit seine eigene Gitterkonstante. Pulver- und Drehkristallaufnahmen liefern deshalb nur dann exakt dieselben Resultate, wenn die chemische Zusammensetzung des Pulvers und die der Kriställchen vollständig die gleiche ist. Für das  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  wurden folgende Konstanten erhalten:

$$a_{25} = 11,08944 - 11,09756 \text{ \AA}, \quad c_{25} = 4,36465 - 4,36524 \text{ \AA}, \\ \alpha_{\perp} = -10,85 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \alpha_{\parallel} = +149,3 \cdot 10^{-6}.$$

Schwenkaufnahmen eignen sich zu Präzisionszwecken nicht. Ein Korngrößeneffekt konnte nicht festgestellt werden.

*Einleitung.* Die Drehkristallmethode kam zur Strukturbestimmung fast zur gleichen Zeit in Gebrauch wie die Pulvermethode, wenn auch schon im Jahre 1913 de Broglie zur Erforschung der Röntgenstrahlen Drehkristallaufnahmen herstellte<sup>1)</sup>. Diese Methode wurde dank der Bemühungen von Wagner<sup>2)</sup>, Seemann<sup>3)</sup>, Polanyi<sup>4)</sup>, Schiebold<sup>5)</sup> Bernal<sup>6)</sup> u. a. weiter entwickelt.

<sup>1)</sup> M. de Broglie, C. R. **157**, 924, 1913; **158**, 177, 1914. — <sup>2)</sup> E. Wagner, Ann. d. Phys. **46**, 874, 1915. — <sup>3)</sup> H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55, 169, 1919. — <sup>4)</sup> M. Polanyi, Naturwissensch. **9**, 85, 337, 1921; M. Polanyi u. K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **9**, 123, 1922; **10**, 44, 1923. — <sup>5)</sup> E. Schiebold, ebenda **9**, 180, 1922; ZS. f. Krist. **57**, 579, 1922; Fortschr. Mineral. **11**, 113, 1927. — <sup>6)</sup> J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 117, 1926.

Sie besitzt, im Vergleich zur Pulvermethode, einige wesentliche Vorzüge, die aber so bekannt sind, daß es sich erübrigt, diese hier zu wiederholen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß viele Stoffe, besonders mit großen Gitterkonstanten, in Pulverform sehr viele und verwaschene Linien (infolge Überlagerung) liefern. Undeutliche Linien erhält man auch mit Verbindungen, die aus irgendwelchen Gründen nach dem Pulverisieren nicht erhitzt werden dürfen. In diesen Fällen ist eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten nach der Pulvermethode ausgeschlossen; es können aber sehr gut *einzelne Kriställchen* zu Drehkristallaufnahmen verwandt werden. Hier können die Aufnahmen mit minimalsten Mengen des fraglichen Stoffes durchgeführt werden, die Diagramme sind viel klarer, die Grundschwärzung geringer, da die Fluoreszenz sich weniger bemerkbar macht. Die Interferenzen höchster Ordnungen einzelner Kriställchen sind auch in den Fällen noch deutlich erkennbar, wo Pulverpräparate schon längst verschwommene, unvermeßbare Linien liefern. Dabei ist die Indizierung von Drehkristalldiagrammen viel einfacher.

Dieser großen Vorzüge ungeachtet wurde die Drehkristallmethode bis in die letzte Zeit hinein nicht zu Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten benutzt. Die Genauigkeitsangaben erstreckten sich höchstens bis auf einige Einheiten in der dritten Dezimale. Die Identitätsperioden wurden zwar nach dieser Methode bestimmt, für die Feststellung des genauen Wertes fielen aber nur Pulveraufnahmen ins Gewicht. Bis jetzt hatte das auch seine Begründung: Die größte Mehrzahl der genauen Pulvermethoden arbeitet nämlich mit Eichsubstanzen; nun ist es zwar möglich, auch diese Substanzen bei Drehkristallaufnahmen anzuwenden, doch stößt man hier auf große Schwierigkeiten. An Methoden, die auch ohne diese Substanzen genaue Resultate liefern würden, fehlte es aber bis jetzt. Das Verfahren der Verfasser erlaubt nun, ohne jegliche Eichsubstanzen die höchste Genauigkeit zu erreichen<sup>1)</sup>. Es wurde deshalb sofort versucht, das Verfahren auf die Drehkristallmethode anzuwenden. Der Erfolg war ein aussichtsreicher, wie das manche Untersuchungen zeigten<sup>2)</sup>. Der Beweis, wie weit die Gitterkonstanten, aus Pulver- und Drehkristallaufnahmen berechnet, miteinander übereinstimmen, fehlte aber noch immer. Er soll in vorliegender Untersuchung geliefert werden.

<sup>1)</sup> M. Straumanis u. A. Ieviņš, Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer II, ZS. f. Phys. **98**, 461, 1936; A. Ieviņš u. M. Straumanis, ZS. f. Krist. **94**, 40; **95**, 451, 1936; besonders aber ZS. phys. Chem. B. **33**, 265; **34**, 402, 1936. — <sup>2)</sup> M. Straumanis u. E. Ence, ZS. f. anorg. Chem. **228**, 334, 1936; M. Straumanis, ebenda **233**, 201, 1937.

Als der experimentelle Teil der Arbeit abgeschlossen war, erschien eine Abhandlung von Buerger<sup>1)</sup>, in der die Anwendung eines ungeänderten Weißenberg-Goniometers zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten einzelner Kriställchen beschrieben wird. Hierbei werden die Interferenzen mit großen Glanzwinkeln ausgenutzt und zur Fehlerdiminution die Methoden von Bradley und Jay<sup>2)</sup> oder Cohen<sup>3)</sup> hinzugezogen. Der ersteren wird der Vorzug gegeben. Es wird dabei behauptet, leider ohne beigelegte Messungsreihen, daß sich die Gitterkonstanten bis ungefähr auf einige Einheiten der fünften Dezimale bestimmen ließen. Diese hohe Präzision erscheint uns schon aus dem Grunde zweifelhaft, weil ohne Thermostaten gearbeitet wird, denn Temperaturänderungen von 1° C beeinflussen schon die vierte Dezimale. Außerdem sind die obigen Korrektionsmethoden, besonders die Cohensche, durchaus nicht so zuverlässig<sup>4)</sup>.

*Die Drehkristallmethode als Präzisionsverfahren.* Rotiert der Kristall um eine bestimmte, niedrigindizierte Achse, so können bei orthogonalen Systemen aus einer Aufnahme zwei Konstanten gefunden werden: Die Identitätsperiode in der Richtung der Drehachse aus dem Abstände der Schichtlinien und die Gitterkonstante in senkrechter Richtung hierzu nach der Ausmessung und Indizierung der Äquatorschichtlinie. Während der erste Wert nur ein ungenauer ist, wegen des kleinen Winkels  $\vartheta$  und der beträchtlichen Breite der Schichtlinien, so läßt sich der zweite bei Verwendung der höchsten Ordnungen und bei genügender Schärfe der Linien mit hoher Genauigkeit bestimmen. Alle Voraussetzungen zum Erreichen der höchsten Präzision sind ganz dieselben, wie im Falle des Pulververfahrens der Verfasser<sup>5)</sup>. Hierzu sind nötig: 1. ein möglichst dünner Kristall, um die Absorption auf ein Minimum herabzudrücken; 2. die höchstmöglichen Interferenzen; 3. ein Goniometerkopf zum Zentrieren des Kristalls, Vorrichtungen, die sich zu überzeugen erlaubten, ob der Kristall auch wirklich im Zentrum der Kamera sitzt und 4. die neue Einführungsart des Filmes in die Kamera. Die Enden des Filmes müssen nämlich einen Winkel von 90° zum Primärstrahl bilden, um instande zu sein, aus dem Film selbst den effektiven Filmdurchmesser zu berechnen. Nach dem Aussehen des Filmes mit zwei Durchstoßstellen des Primärstrahles ist das Verfahren von Halla und Mark als „asymmetrisches“ bezeichnet worden<sup>6)</sup>. Diese Benennung

1) M. J. Buerger, ZS. f. Krist. **97**, 433, 1937. — 2) A. J. Bradley u. A. H. Jay, Proc. Phys. Soc. **44**, 563, 1932. — 3) M. U. Cohen, Rev. Scient. Inst. **6**, 68, 1935. — 4) A. Ieviņš u. M. Straumanis, ZS. f. Krist. **94**, 40; **95**, 451, 1936. — 5) Siehe Fußnote 1, S. 729. — 6) F. Halla u. H. Mark, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen, S. 177, 1937.



der Methode soll beibehalten werden. Abweichend vom Pulververfahren ist hier nur der dünne Kristall und der Goniometerkopf zu dessen Zentrierung.

Aus einer größeren Menge von Kristallen werden unter einem Präparationsmikroskop die geeignetsten herausgesucht. Die besten sind etwa 0,1 bis 0,2 mm dicke Kristallnadeln mit einem Querschnitt, wo alle (gleichnamigen) Flächen nach Möglichkeit gleich weit vom Zentrum des Kristalls entfernt sind. Bei stärkerer Vergrößerung wird dann weiter untersucht, ob die ausgelesenen Kristalle nicht irgendwelche Auswüchse besitzen, denn für die Aufnahmen sind möglichst fehlerfreie Exemplare zu benutzen. Sind im Präparat keine dünnen nadelartigen Kristalle vorhanden und können solche nicht hergestellt werden, so müssen bei den Aufnahmen zwei Ungenauigkeiten in Betracht gezogen werden: Die Linienverschiebung infolge Absorption und die Aufspaltung des Äquators, wegen Justierungsschwierigkeiten kurzer und schlecht reflektierender Kristalle. Bei solchen Kristallen tritt nicht nur eine erhebliche Absorptionsverschiebung auf, sondern die Interferenzpunkte sind auch breit, was am deutlichsten bei den hohen Ordnungen zu sehen ist. Doppelinterferenzen von beiden Seiten des Kristalls stammend, können dabei oft bei kleinen Glanzwinkeln festgestellt werden.

Die geeignetsten Kristalle werden dann an dünne Stäbchen aus Lindemann-Glas mit Schellack (alkoholische Lösung) angeklebt. Man bestreicht das Ende des Stäbchens mit etwas Lack und berührt damit ein Ende des Kriställchens: Es sitzt sofort am Stäbchen. Der Kristall kann weiter mit Hilfe einer Nadel leicht ausgerichtet werden und wird dann zum Trocknen in vertikaler Stellung in die Nähe einer brennenden Lampe gebracht. Das Trocknen dauert etwa eine Stunde.

Das Glasstäbchen wird weiter im Goniometerkopf, versehen mit Bogen-schlitten- und Parallelverschiebung, befestigt<sup>1)</sup>, um das am Stäbchen sitzende Kriställchen justieren und zentrieren zu können. Diese Operationen wurden gewöhnlich in einem besonderen Gestell unter einem Reflektometer oder Mikroskop sorgfältig durchgeführt<sup>2)</sup>. Bei nadelartigen Kristallen bereitet das keine Schwierigkeiten, diese werden aber erheblich, wenn der Kristall kurz ist, oder wenn andere Richtungen in die Drehachse eingestellt werden

<sup>1)</sup> Z. B. der Konstruktion von Seemann, Freiburg i. Br., Fuess, Berlin, Stoe, Heidelberg. — <sup>2)</sup> M. Straumanis u. O. Mellis, ZS. f. Phys. **94**, 185, Fig. 1, 1935. Die Verwendung von weichen gebogenen Drähten statt des Goniometerkopfes ist äußerst zeitraubend und führt in vorliegendem Falle nicht zum Ziel, weil die Justierung eine sehr gute sein muß.



müssen. Ob die Justierung gelungen ist, kann nur aus der Aufnahme gefolgert werden: Der Äquator darf nicht aufgespalten sein und die hohen Interferenzen müssen senkrecht zur Äquatorlinie liegen. In der Kamera muß deshalb der nadelartige Kristall entweder durch den ganzen Querschnitt der Rundblende ( $\sim 0,8$  mm) gehen, oder er muß, wenn er kleiner ist, vom Röntgenstrahl von allen Seiten umspült werden.

Die Exposition muß so lange dauern, bis die letzten Interferenzen ganz deutlich auch unter dem Komparator zu erkennen sind. Die Aufnahmen selbst erfolgen in Thermostaten bei konstanter Temperatur.

Trotz peinlichster Einhaltung aller hier genannten Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln sind die höchsten Interferenzen bei Drehkristallaufnahmen in vielen Fällen doch unschärfer als die Linien von Pulvern (wohl mit kleinen Gitterkonstanten). Prozentuell ist die Genauigkeit aber nicht geringer, denn das erstere Verfahren kommt zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nur dann in Betracht, wenn das letztere versagt, nämlich bei großen nicht kubischen Elementarzellen.

*Die Gitterkonstante des Steinsalzes nach der Pulver- und der Drehkristallmethode.* Da die Drehkristallmethode bisher für Präzisionsmessungen nicht gebraucht worden ist, so steht die Frage, ob Pulver- und Einkristallaufnahmen dieselben Gitterkonstanten liefern, noch immer offen. Die Frage ist aber von Bedeutung, denn es sind wiederholt Meinungen ausgesprochen worden (siehe weiter unten), daß die Gitterkonstante in gewissen Grenzen von der Größe der Kristallite abhängig sei<sup>1)</sup>. Es ist aber gar nicht so leicht, hier auf experimentellem Wege eine Entscheidung herbeizuführen, denn bei der Auswahl der entsprechenden Stoffe müssen vier Bedingungen erfüllt sein: 1. Der Stoff muß in feinen Kristallnadeln, um höchste Präzision zu erreichen, zugänglich sein, 2. darf das aus den Kristallen hergestellte Pulver sich beim Erhitzen (zur Entfernung der inneren Spannungen), weder zersetzen noch anderswie verändern; 3. müssen auf dem Äquator der Drehkristallaufnahmen bei großen Glanzwinkeln ( $\sim 86^\circ$ ) scharfe Interferenzen vorhanden sein und 4. ist ein linienarmer Stoff wünschenswert (also ein kubischer, mit nicht zu großer Gitterkonstante), damit bei den Pulveraufnahmen die letzten Linien scharf ausfielen, ohne aufeinander zu fallen.

Nach einigem Suchen und Rechnen wählten wir als günstigsten Stoff das Steinsalz, denn es liefert auf dem Äquator bei  $\sim 80^\circ$  die Interferenz 640. Zur Ausschaltung aller Zufälligkeiten wurde zur Untersuchung Steinsalz

<sup>1)</sup> L. Vegard, ZS. f. Krist. **67**, 250, 1928.

aus fünf Lagerstätten gewählt, von jeder Sorte mehrere Drehkristallpräparate hergestellt und die gefundenen Konstanten mit den aus Pulveraufnahmen erhaltenen verglichen. Das Pulver wurde aus demselben Steinsalz, das zur Darstellung der entsprechenden Einkristallpräparate diente, bereitet. Das gebrauchte Salz war vollständig durchsichtig, ohne jegliche Einschlüsse.

Obgleich das Steinsalz gut spaltbar ist, so waren die hergestellten dünnen Kristallnadeln doch nicht brauchbar, da infolge innerer Spannungen die letzten Interferenzstreifen stark verbreitert ausfielen<sup>1)</sup>. Die Einkristallpräparate wurden deshalb auf folgende Weise hergestellt: Von einem größeren Steinsalzkristall wurde ein Stäbchen, etwa  $5 \times 5 \times 20$  mm groß abgespalten. Dieses ließ sich in Wasser bis fast auf den nötigen Durchmesser ziemlich leicht ablösen. Um die Kristallnadeln noch feiner zu erhalten, wurden diese in nahezu konzentrierte Kochsalzlösung gebracht. Hier erfolgt die Abätzung viel langsamer und zuletzt gewinnt man etwa 0,20 bis 0,25 mm dicke und einige mm lange, runde Kristallstäbchen. Wird die Ablösung nur in reinem Wasser vorgenommen, so brechen die Nadeln während der Behandlung leicht vom dickeren Ende, an dem das Stäbchen gehalten wird, ab. Die Präparate wurden zuletzt mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Zentrierung bereitete keine wesentlichen Schwierigkeiten.

Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Zu den Berechnungen wurden nur die zwei letzten Interferenzlinien  $640\alpha_1$  und  $\alpha_2$  benutzt. Der Winkel  $\varphi$  ist der Ergänzungswinkel zu  $\theta$  und ist hier in der zentesimalen Winkelteilung ( $2\pi = 400^\circ$ ) angegeben. Um zu der gewöhnlichen überzugehen ( $2\pi = 360^\circ$ ), ist von den Winkelwerten der zehnte Teil abzuziehen, z. B.  $\varphi_{640\alpha_1} = 11,140^\circ$ , auf die gewöhnliche Teilung umgerechnet ist  $\varphi_{640\alpha_1} = 11,140 - 1,114 = 10,026^\circ$ . Jeder  $\varphi$ -Wert wurde ferner von zwei Beobachtern, durch mehrfaches Ausmessen einer jeden Linie, als Mittelwert hingeschrieben. Beide Messungsreihen sind in den Tabellen untereinander angeführt.

Alle Aufnahmen wurden bei einer Temperatur von etwa  $26,5^\circ\text{C}$  angestellt. Zur Reduktion der Konstanten auf  $25$  und  $18^\circ\text{C}$  diente der Ausdehnungskoeffizient  $40,5 \cdot 10^{-6}$ . Auf Brechung sind die Zahlen der Tabelle 1 nicht korrigiert.

Zur besseren Übersicht sind in der Tabelle 2, S. 737, die erhaltenen Konstanten, die Unterschiede mit den Pulveraufnahmen und die endgültigen Mittelwerte angeführt.

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen platzten die Nadeln in zu kurze Stücke.

Tabelle 1. Die Gitterkonstanten des Steinsalzes (aus fünf Lagerstätten) und des Steinsalzpulvers. Cu-Strahlung<sup>1)</sup>.  
Expositionszeiten: 2 bis 3 Stunden für die Drehkristall- und 8 für die Pulveraufnahmen.

Film Nr.	$t$ °C	$\varphi$		$a_t$		Mittelwert $a_{25}$
		640 $\alpha_1$	640 $\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	
Steinsalz aus Wieliczka. Drehkristallaufnahmen.						
835	26,40	11,140	10,201	5,629 14	5,629 09	5,628 80
		11,136	10,205	5,629 09	5,629 15	
837	26,34	11,143	10,203	5,629 19	5,629 12	5,628 85
		11,142	10,206	5,629 17	5,629 16	
839	26,35	11,142	10,208	5,629 18	5,629 19	5,628 88
		11,143	10,209	5,629 19	5,629 20	
845	26,32	11,150	10,204	5,629 30	5,629 14	5,628 92
		11,151	10,203	5,629 32	5,629 12	
847	26,29	11,152	10,207	5,629 34	5,629 17	5,628 93
		11,152	10,205	5,629 34	5,629 15	
848	26,37	11,154	10,215	5,629 35	5,629 30	5,629 01
		11,150	10,219	5,629 30	5,629 35	
						5,628 90
Steinsalz aus Wieliczka. Pulveraufnahmen.						
873	26,55	11,151	10,224	5,629 33	5,629 43	5,629 05
		11,152	10,228	5,629 34	5,629 48	
874	26,54	11,157	10,221	5,629 41	5,629 39	5,629 06
		11,159	10,221	5,629 45	5,629 39	
879	26,50	11,152	10,211	5,629 34	5,629 24	5,628 95
		11,151	10,211	5,629 34	5,629 24	
						5,629 02
Steinsalz aus Brjanzewka. Drehkristallaufnahmen.						
870	26,25	11,145	10,206	5,629 21	5,629 16	5,628 89
		11,144	10,203	5,629 20	5,629 13	
878	26,40	11,147	10,209	5,629 26	5,629 20	5,628 89
		11,141	10,209	5,629 16	5,629 20	
						5,628 89
Steinsalz aus Brjanzewka. Pulveraufnahmen.						
882	26,51	11,156	10,223	5,629 40	5,629 41	5,629 08
		11,159	10,223	5,629 44	5,629 41	
893	26,44	11,155	10,220	5,629 39	5,629 38	5,629 02
		11,150	10,214	5,629 31	5,629 29	
887	26,52	11,144	10,214	5,629 20	5,629 29	5,628,87
		11,143	10,208	5,629 19	5,629 19	
						5,628 99
Steinsalz aus Posen. Drehkristallaufnahmen.						
863	26,40	11,150	10,206	5,629 30	5,629 16	5,628 91
867	26,37	11,147	10,211	5,629 26	5,629 24	5,628 93
		11,148	10,210	5,629 27	5,629 21	
						5,628 92

<sup>1)</sup> Cu  $\lambda_{\alpha_1}$  = 1,537395, Cu  $\lambda_{\alpha_2}$  = 1,541232; Fe  $\lambda_{\alpha_1}$  = 1,932076, Fe  $\lambda_{\alpha_2}$  = 1,936012; Ni  $\lambda_{\alpha_1}$  = 1,65450, Ni  $\lambda_{\alpha_2}$  = 1,65835 Å.

Film Nr.	$t$ °C	$\varphi$		$a_t$		Mittelwert $a_{25}$
		640 $\alpha_1$	640 $\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	
Steinsalz aus Posen. Pulveraufnahmen.						
892	26,49	11,154	10,221	5,629 38	5,629 39	5,629 03
		11,148	10,222	5,629 27	5,629 40	
896	26,49	11,161	10,233	5,629 46	5,629 55	5,629 18
		11,158	10,238	5,629 43	5,629 61	
894	26,48	11,149	10,209	5,629 29	5,629 21	5,628 95
		11,152	10,215	5,629 34	5,629 30	
						5,629 05
Steinsalz aus Staßfurt. Drehkristallaufnahmen.						
855	26,40	11,148	10,204	5,629 27	5,629 14	5,628 89
		11,147	10,203	5,629 26	5,629 13	
856	26,36	11,149	10,215	5,629 30	5,629 30	5,628 98
		11,146	10,217	5,629 24	5,629 32	
857	26,23	11,148	10,209	5,629 27	5,629 20	5,628 94
		11,146	10,205	5,629 24	5,629 15	
861	26,20	11,142	10,209	5,629 18	5,629 21	5,628 96
		11,148	10,214	5,629 27	5,629 29	
						5,628 94
Steinsalz aus Staßfurt. Pulveraufnahmen.						
860	26,33	11,163	10,218	5,629 50	5,629 59	5,629 24
		11,158	10,219	5,629 43	5,629 60	
865	26,55	11,158	10,235	5,629 43	5,629 57	5,629 17
		11,159	10,238	5,629 45	5,629 61	
862	26,30	11,148	10,221	5,629 27	5,629 39	5,629 01
		11,147	10,216	5,629 26	5,629 31	
868	26,50	11,153	10,230	5,629 35	5,629 30	5,629 06
		11,150	10,225	5,629 50	5,629 44	
						5,629 12
Steinsalz aus Hodschent. Drehkristallaufnahmen.						
851	26,23	11,144	10,212	5,629 20	5,629 26	5,628 93
		11,145	10,208	5,629 21	5,629 15	
852	26,23	11,143	10,197	5,629 19	5,629 05	5,628 88
		11,146	10,203	5,629 24	5,629 12	
854	26,30	11,141	10,201	5,629 15	5,629 09	5,628 86
		11,145	10,206	5,629 21	5,629 16	
						5,628 89
Steinsalz aus Hodschent. Pulveraufnahmen.						
881	26,50	11,148	10,212	5,629 27	5,629 25	5,628 92
		11,150	10,208	5,629 30	5,629 19	
890	26,52	11,152	10,222	5,629 34	5,629 40	5,629 04
		11,154	10,226	5,629 36	5,629 45	
885	26,46	11,143	10,210	5,629 19	5,629 21	5,628 90
		11,146	10,212	5,629 24	5,629 26	
						5,628 95



Vergleicht man zunächst den jetzt bestimmten Mittelwert für das Steinsalz  $a_{18} = 5,62747$  mit dem von uns früher erhaltenen  $5,62768^1$ ), so ist ein Unterschied von  $0,00021 \text{ \AA}$  vorhanden. Um die Ursache dieser Unstimmigkeit festzustellen, wurden die alten Filme nochmals vermessen. Es wurde dabei eine Zahl, die dem jetzigen Wert  $5,62747$  sehr nahe steht, gefunden. Damals ist also leider ein geringer systematischer Fehler bei der Vermessung der Filme zugelassen worden, denn das ganze Meßverfahren war weniger vollkommen als jetzt. Aufnahmen mit reinstem NaCl („Kahlbaum“) wurden deshalb nochmals durchgeführt und auch hierbei wurde eine etwas geringere Konstante  $a_{18} = 5,62712^2$ ) gegenüber der früheren  $5,62737^1$ ) festgestellt.

Die beiden in dieser Arbeit angegebenen Werte fürs Steinsalz und fürs reinste NaCl halten wir gegenwärtig für die richtigsten nach unserer Methode bestimmten.

Wendet man sich jetzt zu den Tabellen, so ist zu sehen, daß die Mittelwerte der Gitterkonstanten, nach der Drehkristallmethode erhalten, untereinander gut übereinstimmen. *Diese Methode liefert also mit etwa 0,2 mm dicken Kristallen sehr genau reproduzierbare Werte.*

<sup>1</sup>) M. Straumanis u. A. Ieviņš, ZS. f. Phys. **102**, 353, 1936.

<sup>2</sup>) Die entsprechenden Zahlen sind folgende (NaCl „Kahlbaum“, Cu-Strahlung).

Film Nr.	$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$\varphi$		$a_t$		Mittelwert $a_{25^0}$
		640 $\alpha_1$	640 $\alpha_2$	640 $\alpha_1$	640 $\alpha_2$	
728	26,54	11,135	10,192	5,629 06	5,628 97	5,628 66
		11,134	10,191	5,629 05	5,628 96	5,628 65
724	26,5 2	11,140	10,193	5,629 14	5,628 99	5,628 71
		11,130	10,210	5,628 99	5,629 19	5,628 74
737	26,54	11,135	10,181	5,629 06	5,628 80	5,628 58
		11,127	10,179	5,628 94	5,628 76	5,628 50
738	26,50	11,122	10,195	5,628 86	5,629 01	5,628 60
		11,125	10,195	5,628 90	5,629 01	5,628 66
802	26,49	11,138	10,213	5,629 11	5,629 27	5,628 85
		11,137	10,213	5,629 09	5,629 27	5,628 84
Mittelwert						6,628 68
Brechnungskorrektur						4
$a_{25} =$						5,628 72
						$\pm 0,000 03$
$a_{18^0} =$						5,627 12

Die nochmalige Auswertung der alten Filme ergab innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Zahl.



Tabelle 2. Gitterkonstanten des Steinsalzes nach der Drehkristall- und Pulvermethode bei 25 und 18° C.

Unterschiede, Mittelwerte und korrigierte Werte.

Lagerstätte	Pulver	Drehkristall	$\Delta$
Wieliczka . . . . .	5,629 02	5,628 90	+ 0,000 12
Brjanzewka . . . . .	5,628 99	5,628 89	0,000 10
Posen . . . . .	5,629 05	5,628 92	0,000 13
Staßfurt . . . . .	5,629 12	5,628 94	0,000 18
Hodschent . . . . .	5,628 95	5,628 89	0,000 06
Mittelwerte . . . . .	5,629 03	5,628 91	0,000 12
Berechnungskorrektur . .	0,000 04	0,000 04	
$a_{25}$ korrigiert . . . . .	5,629 07	5,628 95	
$a_{18}$ „ . . . . .	5,627 47	5,627 35	
	$\pm 0,000 03$	$\pm 0,000 02$ *)	

\*) Mittlerer quadratischer Fehler des arithmetischen Mittelwertes.

Diese Konstanten sind aber durchweg etwas niedriger als die nach der Pulvermethode erhaltenen. Der Unterschied beträgt beim Steinsalz 0,00014 Å oder 0,0025 %. Er ist zwar sehr gering, aber doch vorhanden. Für Aufnahmen mit geringerer Genauigkeit *spielt er keine Rolle*, da der Unterschied vollständig innerhalb der Fehlergrenze fällt. Was nun das Zustandekommen dieses sehr geringen Unterschiedes betrifft, so glauben wir, daß dieser durch manche nicht vollständig gleiche Arbeitsbedingungen entsteht. Es kämen hier in Betracht: 1. die Absorption, 2. das Durchglühen des Pulvers und 3. der Korngrößeneffekt. Die auftretenden Abweichungen lassen sich zwanglos schon durch die beiden ersten Punkte erklären. Für die Röntgenstrahlen wird ein Kriställchen doch schwerer durchdringlich sein, als das fast vollständig „durchsichtige“ Pulverpräparat<sup>1)</sup>. Da nun der Kristall noch etwas dicker ist als das Pulverpräparat, so vergrößert sich  $\vartheta$  etwas infolge der Linienverschiebung durch Absorption und man erhält aus der Drehkristallaufnahme eine kleinere Konstante. Zweitens konnten die Einkristalle nicht erhitzt werden, da sie platzten. Das Steinsalzpulver wurde aber zur Entfernung der Spannungen durchgeglüht. Bei diesem Prozeß können jedoch alle die geringen Beimengungen, die sich in den Steinsalzkristallen während der langen geologischen Perioden ausgeschieden hatten, in Lösung gehen. Eine Aufweitung des Gitters müßte deshalb eintreten und die Pulveraufnahme liefert infolgedessen eine etwas größere Konstante. Diese beiden Umstände genügen vollständig, um die

<sup>1)</sup> M. Straumanis u. O. Mellis, ZS. f. Phys. **94**, 185, 1935; M. Straumanis u. A. Ievins, ebenda **98**, 463, 1936.

Abweichung der Drehkristall- von der Pulveraufnahme zu erklären. Der dritte Grund — die mögliche Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Korngröße — fällt deshalb von selbst weg. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß in dieser Frage die verschiedenen Meinungen und die experimentellen Ergebnisse widerspruchsvoll sind. Schon der Entdecker des Effektes selbst, Wiest, meint zuletzt, die Gitterkonstante sei keine eindeutige Funktion der Korngröße, wahrscheinlich aber eine solche des Verformungsgrades, der Glühtemperatur und der Glühzeit<sup>1)</sup>. Schmid, Siebel<sup>2)</sup> und Wassermann<sup>3)</sup> finden dagegen, daß der Effekt durch Abweichungen in der Zusammensetzung der Ein- und Vielkristalle zustande komme, was unsererseits nur bestätigt werden kann. Zu ganz abwegigen Resultaten gelangen Finch und Fordham<sup>4)</sup>. Ein gewisser Unterschied könnte aber zwischen den Gitterkonstanten der äußersten und der inneren Netzebenen eines Kristalls, gemäß der Theorie von Lennard-Jones, bestehen<sup>5)</sup>. Hier konnte von Thiessen und Schoon am KCl gezeigt werden, daß sich mit Elektronenstrahlen ein Effekt von 1,2% statt des theoretisch berechneten 6,9% nachweisen läßt<sup>6)</sup>.

Unsere Versuche mit Röntgenstrahlen zeigen jedenfalls, daß ein Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Einkristallen und demselben feingepulvertem Material (bis zu einer Korngröße von  $10^{-3}$  mm herab) nicht besteht.

*Die Gitterkonstanten des Co [Hg (CNS)<sub>4</sub>].* Während eben am Steinsalz gezeigt werden konnte, daß die Gitterkonstanten, nach der Pulver- und nach der Drehkristallmethode erhalten, so gut wie vollständig miteinander übereinstimmen, soll jetzt am Beispiel einer komplizierteren Verbindung betrachtet werden, wie genau sich die Aufnahmen nach letzterer Methode reproduzieren lassen und ob auch Schwenkaufnahmen Präzisionswerte liefern. Es wurde hierzu das tiefblaue Co [Hg (CNS)<sub>4</sub>] gewählt. Diese Verbindung läßt sich in schönen säulenförmigen Kriställchen leicht herstellen: Gießt man in eine Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Hg (CNS)<sub>4</sub>] eine solche von Kobaltnitrat, so scheidet sich sofort ein blauer Niederschlag aus; arbeitet man aber mit verdünnten Lösungen, so erscheinen erst nach einigen Stunden glänzende, indigoblaue Kristalle in Nadelform. Diese wurden

<sup>1)</sup> P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932; **81**, 121, 1933; **94**, 176, 1935; Metallw. **12**, 255, 1933. — <sup>2)</sup> E. Schmid u. G. Siebel, ZS. f. Phys. **85**, 36, 1933; Metallw. **11**, 685, 1932. — <sup>3)</sup> G. Wassermann, Metallw. **14**, 813, 1935. — <sup>4)</sup> G. L. Finch u. S. Fordham, Proc. phys. Soc. **48**, 85, 1936. — <sup>5)</sup> J. E. Lennard-Jones, ZS. f. Krist. **75**, 215, 1930. — <sup>6)</sup> P. A. Thiessen u. Th. Schoon, ZS. phys. Chem. B. **36**, 195, 1937.

zweimal umkristallisiert. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Kristalle zur Klasse des tetragonalen Bisphenoids gehören und die äußere Begrenzung sich aus einer Kombination des Prismas und des Bisphenoids in I. Stellung zusammensetzt (siehe Fig. 1). Angaben über die Gitterabstände und den Aufbau des  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  fehlen im Schrifttum vollständig. Aus der großen Zahl der Debye-Linien und der Ähnlichkeit der Kristalle mit nahestehenden Verbindungen, wie  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  und  $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ <sup>1)</sup> konnte geschlossen werden, daß die  $a$ -Konstante etwa  $10 \text{ \AA}$  groß sein müßte. Die Pulvermethode kam zur genauen Bestimmung der Konstanten nicht in Betracht, da die Diagramme zu linienreich waren, die Interferenzen sich überlagerten und undeutlich ausfielen. Zur Indizierung des Äquators der Drehkristallaufnahme wurde ein Weißenberg-Diagramm hergestellt, daraus das reziproke Gitter abgeleitet und die Indizes der letzten Interferenzen bestimmt. Von diesen (10,60; 11,30; 970 und 880) konnten nur die beiden letzten verwandt werden. Die ungefähre Größe der Elementarzelle ließ sich aus der Aufnahme zu  $a = 11,09$  und  $c = 4,36 \text{ \AA}$  berechnen. Gearbeitet wurde im Thermostat mit Fe-Strahlung, mit etwa  $0,1 \text{ mm}$  dicken und bis  $1 \text{ mm}$  hohen Kriställchen. Die mit einzelnen Exemplaren erhaltenen Konstanten findet man in der Tabelle 3.



Fig. 1.  
Kristallform des  
 $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ .

Man sieht, daß die  $a$ -Konstanten eines einzigen Kriställchens, aus mehreren Aufnahmen bei zwei verschiedenen Temperaturen berechnet, sehr gut miteinander übereinstimmen. Da die Konstante groß ist, so ist der Unterschied in % zwischen den einzelnen Bestimmungen ungewöhnlich klein:  $0,001\%$ . Aus den Aufnahmen bei verschiedener Temperatur konnte auch der Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden, der dann zur Reduktion der Konstanten auf  $25^\circ \text{C}$  diente. Man erhält aber ein anderes Bild, wenn man verschiedene Kriställchen desselben Präparats untersucht. Die entsprechenden Konstanten sind in derselben Tabelle 3 zusammengestellt.

Man sieht deutlich, die  $a$ -Werte einzelner Kriställchen schwanken stark und die Abweichungen vom Mittelwert überschreiten bei weitem die möglichen Fehler (siehe Tabelle 3). Um in dieser Feststellung sicher zu sein, wurden noch manche Aufnahmen angestellt. Die Mittelwerte aller erhaltenen Konstanten befinden sich in der Tabelle 4.

<sup>1)</sup> M. Straumanis u. E. Ence, ZS. f. anorg. Chem. **228**, 334, 1936; M. Straumanis, ebenda **233**, 201, 1937.

Tabelle 3. Die  $a$ -Konstanten von sechs  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ -Kriställchen. Mittelwerte, berechnet aus  $880 \alpha_1$ ,  $880 \alpha_2$ ,  $970 \alpha_1$  und  $970 \alpha_2$ . Exposition 3 bis 5 Stunden; Fe-Strahlung. Zwei Beobachter.

Bezeichnung des Kristalls	Film Nr.	$t$ °C	Mittelwert $a_t$ jeder Aufnahme	Mittelwert $a_{25}$
$B_1$	906	26,45	11,097 55 *)	
			11,097 55	11,097 72
$B_1$	907	26,46	11,097 22	
			11,097 25	11,097 41
$C_1$	908	26,45	11,090 85	
			11,090 83	11,091 01
$C_1$	910	26,36	11,091 08	
			11,091 10	11,091 15
$C_3$	914	26,42	11,094 83	
			11,094 85	11,095 00
$C_3$	913	46,70	11,092 55	
			11,092 58	11,095 19
$C_3$	915	46,66	11,092 65	
			11,092 50	11,095 19
$C_4$	916	26,44	11,090 83	
			11,090 75	11,090 96
$C_4$	917	26,40	11,091 28	
			11,091 35	11,091 48
$C_4$	919	46,76	11,088 90	
			11,088 98	11,091 55
$A_1$	902	26,40	11,096 67	
			11,096 68	11,096 84
$A_1$	905	26,44	11,096 65	
			11,096 75	11,096 87
$C_5$	928	26,39	11,092 08	
			11,092 13	11,092 27
$C_5$	929	26,40	11,091 83	
			11,091 90	11,092 03

\*) Z. B. sind die Zahlen 11,097 55 usw. der Mittelwert folgender Konstanten:

Film Nr.	$\varphi$		$\varphi$		$a_t$		$a_t$		$a_t$
	880 $\alpha_1$	880 $\alpha_2$	970 $\alpha_1$	970 $\alpha_2$	880 $\alpha_1$	880 $\alpha_2$	970 $\alpha_1$	970 $\alpha_2$	
906	11,090	10,332	7,785	6,671	11,0974	11,0976	11,0974	11,0978	11,097 55
	11,086	10,324	7,789	6,682	11,0973	11,0974	11,0975	11,0980	11,097 55
907	11,093	10,342	7,762	6,650	11,0969	11,0976	11,0969	11,0975	11,097 22
	11,076	10,334	7,773	6,639	11,0970	11,0976	11,0971	11,0973	11,097 25

Aus der Tabelle und dem vorher Gesagten läßt sich nun unmittelbar folgern, daß *ein jedes Kriställchen der Verbindung  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  seine eigenen Gitterkonstanten besitzt*, die sich voneinander sogar bis zu 0,008 Å unterscheiden<sup>1)</sup>. Es ist sehr möglich, daß diese Unterschiede durch Unter-

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Müller, Nature **140**, 1011, 1937.



schiede in der chemischen Zusammensetzung einzelner Kriställchen hervorgerufen werden. Letzteres ist nun bei komplizierten Verbindungen sehr viel leichter möglich als bei einfachen. Wir glauben deshalb mit der Behauptung, daß *die Gitterkonstanten aller Kriställchen eines Stoffes sich voneinander unterscheiden können*, nicht fehl zu gehen. Die Größe der Abweichungen vom Mittelwert wird dabei allerdings vom Aufbau der Kristalle abhängen: Bei Elementen und einfachen Verbindungen werden sie wohl kaum zu erfassen sein, während bei komplizierteren Verbindungen diese den Messungen nach unserer Methode schon sehr gut zugänglich sein können. Infolgedessen sind Angaben hoher Genauigkeit von Gitterparametern, mit Hilfe der Drehkristallmethode erhalten, nur dann eindeutig, wenn die untersuchten Kristalle einfachen Verbindungen oder Elementen angehören. Die Pulvermethode liefert aber, wenn die Diagramme überhaupt vermeßbar sind, sofort den Mittelwert, der natürlich vom Mittelwert einer anderen Aufnahme derselben Verbindung sich wenig unterscheidet. Die Verbreiterung von Debye-Linien höchster Ordnungen, die gerade bei komplizierten Verbindungen oft beobachtet wird, erhält somit eine einfache Erklärung, wenn man in Betracht zieht, daß die Gitterabstände der einzelnen Körner etwas voneinander abweichen, vorausgesetzt, daß die inneren Spannungen sich ausgeglichen haben. Die maximale Schwärzungsstelle der Linie stammt dann von den Körnern mit der Gitterkonstante, die am häufigsten vorkommt.

Zur Ermittlung der *c*-Konstante wurden Weissenberg- und Drehkristallaufnahmen um die 110-Achse gemacht. Es erwies sich dabei, daß die mit Cu-Strahlung erhaltene günstige Interferenz 774 ( $\varphi \sim 10,9^\circ$ ) zu schwach ist und man sich deshalb mit den Interferenzen 772 mit Fe-Strahlung ( $\varphi \sim 15,88$ ) oder mit 664 mit Ni-Strahlung ( $\varphi \sim 10,19$ ) begnügen mußte. Zur genauen Bestimmung der *c*-Werte eignen sich am besten Interferenzen hoher Ordnungen, jedoch mit möglichst großem *l*. Am günstigsten erwies sich deshalb die Ni-Strahlung. Auch die Auswahl der Kriställchen bereitete einige Schwierigkeiten, denn es mußten jetzt im Gegensatz zu früher solche in der *c*-Richtung möglichst kurze gewählt werden. Diese ließen sich, wenn nicht anders, durch Brechen der Nadeln herstellen. In der Tabelle 5 findet man die erhaltenen *c*-Werte.

Tabelle 4. *a*-Konstanten einzelner Kriställchen des  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Kristall	$a_{25^\circ}$ in Å
$C_6$	11,089 44
$C_1$	11,091 08
$C_4$	11,091 33
$C_5$	11,092 15
$C_7$	11,092 14
$C_3$	11,095 13
$A_1$	11,096 86
$B_1$	11,097 56
Mittelwert	11,093 22



Tabelle 5. Die  $c$ -Konstanten des  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ . Gedreht um die 110-Achse. Exposition 7 Stunden.

Kristall	Film Nr.	$t$ °C	Anode	$hkl$	$q^g$	$c_t$	$c_{25}$
$C_6$	942	26,55	Fe	772 $\alpha_1$	15,805	4,3652	4,364 2
$C_6$	954	46,68	Fe	772 $\alpha_2$	15,944	4,3796	4,365 3
					15,940	4,3794	4,365 1
$C_6$	955	46,61	Fe	772 $\alpha_1$	15,957	4,3800	4,365 8
					15,956	4,3800	4,365 8
					Mittelwert		4,365 24
							$\pm 0,000 20$
$C_7$	978	47,58	Ni	664 $\alpha_1$	10,783	4,3793	4,364 4
$C_7$	980	47,58	Ni	664 $\alpha_1$	10,808	4,3798	4,364 9
$C_7$	979	27,17	Ni	664 $\alpha_1$	10,150	4,3661	4,364 7
$C_7$	982	26,98	Ni	664 $\alpha_1$	10,122	4,3659	4,364 6
					Mittelwert		4,364 65
							$\pm 0,000 10$

Die Präzision der Aufnahmen, mit einem einzigen Kriställchen durchgeführt, ist auch hier, besonders bei Ni-Strahlung, hoch; sie beträgt 1 : 43000.

Die Expositionszeiten lassen sich wesentlich herabdrücken, wenn man statt der Drehkristall- Schwenkaufnahmen macht. Ein gut arbeitender Schwenkmechanismus wurde deshalb hergestellt und die Flächen 110,  $\bar{1}\bar{1}0$  und  $\bar{1}\bar{1}0$  des Kristalls  $C_5$  untersucht. Der Kristall hatte keinen exakt quadratischen Querschnitt. Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Die  $a$ -Konstanten des  $\text{CoHg}(\text{CNS})_4$ , bestimmt nach der Schwenkmethode. Schwenkbereich  $25^\circ$ . Fe-Strahlung. Kristall  $C_5$ . Exposition 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Interferenz	Film Nr.	$t$ °C	$a_t$		Mittelwert $a_{25}$
			880 $\alpha_1$	880 $\alpha_2$	
880	921	26,35	11,0912	11,0920	11,091 61
			11,0909	11,0917	
880	922	26,36	11,0897	11,0900	11,090 04
			11,0898	11,0900	
$\bar{8}\bar{8}0$	923	26,35	11,0920	11,0918	11,092 06
			11,0920	11,0918	
$\bar{8}\bar{8}0$	924	26,35	11,0920	11,0919	11,092 09
			11,0918	11,0920	
$\bar{8}\bar{8}0$	925	26,36	11,0925	11,0924	11,092 69
			11,0926	11,0926	
$\bar{8}\bar{8}0$	926	26,35	11,0926	11,0930	11,092 96
			11,0926	11,0930	
			Mittelwert		11,091 91

Man sieht, daß die Konstanten aus den Interferenzen der einzelnen Flächen berechnet, voneinander stark abweichen, der Mittelwert aber mit dem aus der Drehkristallaufnahme erhaltenen (11,092 09, Tabelle 4) sehr gut übereinstimmt. Die Unterschiede lassen sich durch die nicht vollständig gleiche Entfernung der Flächen vom Rotationszentrum erklären: Es genügt schon eine Differenz der Abstände von etwa 0,023 mm, um die in der Tabelle angeführten Abweichungen hervorzurufen. Der wesentlich niedrigeren Expositionszeit bei Schwenkaufnahmen treten somit folgende Nachteile entgegen: Die sehr genaue Zentrierung des Kristalls (bei genau quadratischem Querschnitt) und die mühsame Einstellung der einzelnen Flächen zu den Reflexionsstellungen, da sonst die Intensität der Interferenzen zu beiden Seiten des Primärstrahles nicht gleich ist. Zieht man aber in Betracht, daß die Kameras vor jeder Aufnahme noch einige Stunden, ebenso wie in den übrigen Fällen getempert werden müssen, so vermindert sich damit der Vorteil der kürzeren Belichtungszeit bei der Schwenkmethode erheblich. Einfacher ist also zur genauen Berechnung der Gitterkonstanten die Drehkristallmethode zu verwenden.

Aus den Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen konnten auch die Ausdehnungskoeffizienten der Kristalle längs beider Achsen berechnet werden<sup>1)</sup>. Es ergab sich, daß bei der Temperaturerhöhung der Kristall längs der *a*-Achse sich zusammenzieht, längs der *c*-Achse sich aber ausdehnt. Die entsprechenden Koeffizienten sind:  $\alpha_{\perp} = -10,85 \cdot 10^{-6}$  und  $\alpha_{\parallel} = 149,3 \cdot 10^{-6}$ . Diese Größen können mit dem vorliegenden feinkristallinen Material durch keine andere der bestehenden Methoden erhalten werden.

Aus der vorliegenden Untersuchung am Steinsalz und am  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  folgt somit, daß unter Verwendung der asymmetrischen Methode auch aus Drehkristallaufnahmen Gitterkonstanten von höchster Genauigkeit berechnet werden können, was bis jetzt nicht möglich war. Die auf diesem Wege erhaltenen Konstanten einfach gebauter Stoffe unterscheiden sich nicht von denen nach der Debye-Scherrer-Methode ermittelten.

Dem Latvijas Kultūras Fonds danken wir für die gewährte Unterstützung.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

<sup>1)</sup> Näheres siehe hierzu M. Straumanis u. A. Ieviņš, ZS. f. anorg. Chem. 1938 (im Druck).

## Die Identifizierung der Aurorastrahlung.

Von **Josef Kaplan** in Los Angeles.

(Eingegangen am 12. Februar 1938.)

Die von Vegard und seinen Mitarbeitern herrührende Identifizierung gewisser Aurorastrahlen mit Gliedern des  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Überganges in Stickstoff wird kritisch behandelt. Es wird gezeigt, daß acht von den Zuordnungen unrichtig sind, weil das Auroraspektrum gleichgesetzt wurde mit dem  $\epsilon$ -System des festen Stickstoffs. Es wird eine Benennung für die Banden im Spektrum des festen und des gasförmigen Stickstoffs vorgeschlagen „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (fest)“ bzw. „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (gasförmig)“.

Seit längerer Zeit studieren Vegard und seine Mitarbeiter das Aurora-spektrum und haben ein großes Zahlenmaterial gesammelt, das sie in einer ihrer letzten Veröffentlichungen tabellarisch zusammengestellt haben<sup>1)</sup>. Es werden darin 109 Wellenlängen angegeben, und es wird der Versuch gemacht, diese mit Sauerstofflinien und Stickstoffbanden zu identifizieren. Die meisten dieser Zuordnungen sind leicht zu machen, da die stärksten Linien und Banden mit spektroskopisch wohl bekannten Linien und Banden von Sauerstoff und Stickstoff zusammenfallen.

Diese Arbeit soll eine kritische Betrachtung der Versuche darstellen, gewisse Aurorastrahlungen als Glieder des sogenannten  $\epsilon$ -Systems zu deuten. Wir werden zeigen, daß es nicht nur falsch ist, diese Banden auf die festgelegten Wellenlängen des  $\epsilon$ -Systems zurückzuführen, sondern daß dieses Verfahren auch zu der falschen Identifizierung von acht Auroralinien als Glieder des  $\epsilon$ -Systems führt.

Zuerst müssen wir klar definieren, was mit  $\epsilon$ -System gemeint ist. Nach den Worten des Entdeckers und eines seiner Mitarbeiter sind die „ $\epsilon$  ( $n'$ ,  $n''$ )-Banden des  $\epsilon$ -Systems von Vegard bei der Lumineszenz von festem Stickstoff entdeckt und von ihm als Übergänge zwischen den  $A^3\Sigma$ - und  $X'\Sigma$ -Zuständen des Stickstoffmoleküls gedeutet worden“<sup>2)</sup>. An anderer Stelle bemerken sie dann, daß diese Banden auch Vegard-Kaplan-Banden genannt werden.

Es ist für das volle Verständnis des Auroraproblems wichtig, kurz bei der Entstehungsgeschichte und der wirklichen Bedeutung des  $\epsilon$ -Systems und der sogenannten Vegard-Kaplan-Banden zu verweilen.

<sup>1)</sup> L. Vegard u. Tonsberg, Geofysiki Publikasjoner **11**, Nr. 16. —

<sup>2)</sup> L. Vegard u. E. Tonsberg, a. a. O., S. 3.

Das  $\epsilon$ -System und besonders die  $b'$ -Banden, die Glieder der Serie  $\epsilon(1, n'')$  sind, wurden von Vegard bei der Lumineszenz von festem Stickstoff entdeckt und von ihm als  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Übergänge des Stickstoffs gedeutet, lange bevor der Verfasser der vorliegenden Arbeit das Auroraproblem zu bearbeiten begann. Der Verfasser begann erst im Jahre 1931, im Anschluß an die Beschäftigung mit der Lumineszenz von festem Stickstoff, sich für die Arbeiten von Vegard und McLennan zu interessieren, in dem Bestreben, an der Identifizierung des komplexen Lumineszenzspektrums mitzuarbeiten. Die auffallendsten Banden in diesem Spektrum sind die des besonders schönen  $\epsilon$ -Systems im nahen Ultraviolett. Der Verfasser hatte daher ein oder zwei Jahre später keine Schwierigkeiten, zwei anscheinend neue Banden im Spektrum einer elektrischen Gasentladung, die ein deutliches  $N_2$ -Nachleuchten zeigte, als solche aus dem  $\epsilon$ -System von Vegard<sup>1)</sup> zu identifizieren. Bald nach ihrer Entdeckung in meinem Laboratorium konnten nämlich diese Banden von Herzberg und mir als  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Übergang im Stickstoff gedeutet werden, wobei Herzberg die Berechnungen durchführte. Aus dieser Kenntnis des Energiewertes im  $A^3\Sigma$ -Zustand konnte dann sehr bald die Dissoziationswärme von  $N_2$  genau berechnet werden. Weiterhin ist bekannt, welche Rolle diese Banden bei der Aufklärung der Strahlungserscheinungen gespielt haben, die als Nachthimmellicht bezeichnet werden und von Dejardin<sup>2)</sup> ausführlich behandelt worden sind.

Um den Leser auf den Unterschied zwischen den  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Banden des gasförmigen Stickstoffs und den entsprechenden  $\epsilon$ -Systembanden aufmerksam zu machen, sind diese in der Tabelle 1 aufgeführt. Es muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß die Banden doppelt sind, während das gasförmige System sich erwartungsgemäß aus Banden mit Einfachköpfen zusammensetzt. Außerdem ist der Frequenzunterschied zwischen dem stärkeren der beiden Bandenköpfe und den Gasbanden mit einer einzigen Ausnahme fast genau gleich einem Mittelwert von  $130\text{ cm}^{-1}$ . Diese Differenz wurde bereits in einer früheren Arbeit behandelt, und es wurde dort schon erwähnt, daß sie unzweifelhaft reell und von einiger Bedeutung für die Struktur fester Körper ist. Es ist zu wünschen, daß Bearbeiter der Struktur fester Körper dieses Problem aufnehmen. Wir möchten hier nur nochmals die Tatsache unterstreichen, daß die vom Verfasser entdeckten  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Banden und die von Vegard entdeckten  $\epsilon$ -Banden sich um fast  $15\text{ Å}$  voneinander unterscheiden und daß auch ihre Struktur verschieden ist.

<sup>1)</sup> J. Kaplan, Phys. Rev. **45**, 675, 1934. — <sup>2)</sup> G. Dejardin, Rev. Mod. Physics **8**, 1, 1936.



## Die Identifizierung der Aurorastrahlung.

Von **Josef Kaplan** in Los Angeles.

(Eingegangen am 12. Februar 1938.)

Die von Vegard und seinen Mitarbeitern herrührende Identifizierung gewisser Aurorastrahlen mit Gliedern des  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Überganges in Stickstoff wird kritisch behandelt. Es wird gezeigt, daß acht von den Zuordnungen unrichtig sind, weil das Auroraspektrum gleichgesetzt wurde mit dem  $\epsilon$ -System des festen Stickstoffs. Es wird eine Benennung für die Banden im Spektrum des festen und des gasförmigen Stickstoffs vorgeschlagen „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (fest)“ bzw. „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (gasförmig)“.

Seit längerer Zeit studieren Vegard und seine Mitarbeiter das Aurora-spektrum und haben ein großes Zahlenmaterial gesammelt, das sie in einer ihrer letzten Veröffentlichungen tabellarisch zusammengestellt haben<sup>1)</sup>. Es werden darin 109 Wellenlängen angegeben, und es wird der Versuch gemacht, diese mit Sauerstofflinien und Stickstoffbanden zu identifizieren. Die meisten dieser Zuordnungen sind leicht zu machen, da die stärksten Linien und Banden mit spektroskopisch wohl bekannten Linien und Banden von Sauerstoff und Stickstoff zusammenfallen.

Diese Arbeit soll eine kritische Betrachtung der Versuche darstellen, gewisse Aurorastrahlungen als Glieder des sogenannten  $\epsilon$ -Systems zu deuten. Wir werden zeigen, daß es nicht nur falsch ist, diese Banden auf die festgelegten Wellenlängen des  $\epsilon$ -Systems zurückzuführen, sondern daß dieses Verfahren auch zu der falschen Identifizierung von acht Auroralinien als Glieder des  $\epsilon$ -Systems führt.

Zuerst müssen wir klar definieren, was mit  $\epsilon$ -System gemeint ist. Nach den Worten des Entdeckers und eines seiner Mitarbeiter sind die „ $\epsilon$  ( $n'$ ,  $n''$ )-Banden des  $\epsilon$ -Systems von Vegard bei der Lumineszenz von festem Stickstoff entdeckt und von ihm als Übergänge zwischen den  $A^3\Sigma$ - und  $X'\Sigma$ -Zuständen des Stickstoffmoleküls gedeutet worden“<sup>2)</sup>. An anderer Stelle bemerken sie dann, daß diese Banden auch Vegard-Kaplan-Banden genannt werden.

Es ist für das volle Verständnis des Auroraproblems wichtig, kurz bei der Entstehungsgeschichte und der wirklichen Bedeutung des  $\epsilon$ -Systems und der sogenannten Vegard-Kaplan-Banden zu verweilen.

<sup>1)</sup> L. Vegard u. Tonsberg, Geofysiki Publikasjoner **11**, Nr. 16. —

<sup>2)</sup> L. Vegard u. E. Tonsberg, a. a. O., S. 3.



Das  $\varepsilon$ -System und besonders die  $b'$ -Banden, die Glieder der Serie  $\varepsilon(1, n'')$  sind, wurden von Vegard bei der Lumineszenz von festem Stickstoff entdeckt und von ihm als  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Übergänge des Stickstoffs gedeutet, lange bevor der Verfasser der vorliegenden Arbeit das Auroraproblem zu bearbeiten begann. Der Verfasser begann erst im Jahre 1931, im Anschluß an die Beschäftigung mit der Lumineszenz von festem Stickstoff, sich für die Arbeiten von Vegard und McLennan zu interessieren, in dem Bestreben, an der Identifizierung des komplexen Lumineszenzspektrums mitzuarbeiten. Die auffallendsten Banden in diesem Spektrum sind die des besonders schönen  $\varepsilon$ -Systems im nahen Ultraviolett. Der Verfasser hatte daher ein oder zwei Jahre später keine Schwierigkeiten, zwei anscheinend neue Banden im Spektrum einer elektrischen Gasentladung, die ein deutliches  $N_2$ -Nachleuchten zeigte, als solche aus dem  $\varepsilon$ -System von Vegard<sup>1)</sup> zu identifizieren. Bald nach ihrer Entdeckung in meinem Laboratorium konnten nämlich diese Banden von Herzberg und mir als  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Übergang im Stickstoff gedeutet werden, wobei Herzberg die Berechnungen durchführte. Aus dieser Kenntnis des Energiewertes im  $A^3\Sigma$ -Zustand konnte dann sehr bald die Dissoziationswärme von  $N_2$  genau berechnet werden. Weiterhin ist bekannt, welche Rolle diese Banden bei der Aufklärung der Strahlungserscheinungen gespielt haben, die als Nachthimmellicht bezeichnet werden und von Dejardin<sup>2)</sup> ausführlich behandelt worden sind.

Um den Leser auf den Unterschied zwischen den  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Banden des gasförmigen Stickstoffs und den entsprechenden  $\varepsilon$ -Systembanden aufmerksam zu machen, sind diese in der Tabelle 1 aufgeführt. Es muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß die Banden doppelt sind, während das gasförmige System sich erwartungsgemäß aus Banden mit Einfachköpfen zusammensetzt. Außerdem ist der Frequenzunterschied zwischen dem stärkeren der beiden Bandenköpfe und den Gasbanden mit einer einzigen Ausnahme fast genau gleich einem Mittelwert von  $130\text{ cm}^{-1}$ . Diese Differenz wurde bereits in einer früheren Arbeit behandelt, und es wurde dort schon erwähnt, daß sie unzweifelhaft reell und von einiger Bedeutung für die Struktur fester Körper ist. Es ist zu wünschen, daß Bearbeiter der Struktur fester Körper dieses Problem aufnehmen. Wir möchten hier nur nochmals die Tatsache unterstreichen, daß die vom Verfasser entdeckten  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Banden und die von Vegard entdeckten  $\varepsilon$ -Banden sich um fast  $15\text{ Å}$  voneinander unterscheiden und daß auch ihre Struktur verschieden ist.

<sup>1)</sup> J. Kaplan, Phys. Rev. **45**, 675, 1934. — <sup>2)</sup> G. Dejardin, Rev. Mod. Physics **8**, 1, 1936.

Tabelle 1.

Kaplan	Vegard	$\Delta\delta$	Kaplan	Vegard	$\Delta\delta$
2 332,8 42 866	2 343,0 2 340,2 42 731	131 cm <sup>-1</sup>	2 655,5 37 658	— —	—
2 461,6 40 627	2 472,8 2 469,2 40 499		2 997,0 33 366	3 012,0 3 008,3 33 241	125 cm <sup>-1</sup>
2 603,8 38 405	2 616,1 2 612,5 38 277	128	3 197,5 31 274	3 217,2 3 211,3 31 140	134
2 760,6 36 224	2 774,8 2 770,4 36 096	128	3 424,6 29 205	3 446,8 3 440,3 29 067	138
2 935,7 34 063	2 952,3 2 947,0 33 933	130	2 424,2 41 242	2 434,2 2 432,2 4 115	127
2 377,5 42 066	2 388,0 2 385,5 41 019	153	2 560,1 39 061	2 571,7 2 568,7 38 930	131
2 509,8 39 844	2 521,7 2 518,3 39 709	135	2 710,1 36 898	2 722,9 2 719,2 36 777	121

Es folgt daraus, daß die Elektronenenergie des  $A^3\Sigma$ -Zustandes bei meinen Banden 49774,4 cm<sup>-1</sup> ist, wie von Herzberg berechnet wurde, während sie bei Vegards Banden 50120 cm<sup>-1</sup> beträgt. Diese Differenz von 346 cm<sup>-1</sup> ist eine sehr wesentliche, wenn man eine unbekannte Strahlung identifizieren will.

Es sind einige Jahre verstrichen, seit Vegard und Mitarbeiter Deutungen von gewissen Aurorastrahlungen gaben und sie  $\varepsilon$ -Banden nannten<sup>1)</sup>. Ein Vergleich mit den Wellenlängen der  $\varepsilon$ -Banden, mit welchen sie die Aurorastrahlungen identifizieren, zeigt, daß die zwischen beiden auftretenden Wellenlängendifferenzen unregelmäßig zwischen 8,6 und 20,35 Å schwanken. Wenn man die Aurorastrahlung hingegen mit Gliedern des vom Verfasser entdeckten  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Systems vergleicht, ergibt sich eine Übereinstimmung, die innerhalb der Fehlergrenzen bleibt. Diese Vergleiche zeigt Tabelle 2.

Es ist schwer zu verstehen, warum Vegard und seine Mitarbeiter es unterlassen haben, die Aurorastrahlung mit den Banden des gasförmigen

<sup>1)</sup> Vollständige Literaturangaben siehe Vegard u. Tonsberg, a. a. O.

Tabelle 2<sup>1)</sup>.

Aurora	$A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ (Vegard)	$A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ (Kaplan)	$\Delta\lambda_V$	$\Delta\lambda_K$
3202,7	3211,3 3217,2	3197,5	8,6	5,2
3429,0	3440,3 3446,8	3424,6	15,7	4,4
3603,0	3619,7 3627,0 $\varepsilon(0,10)$ $\varepsilon(3,12)$	3601,4	16,7	1,6
3685,3	3701,0 3709,7	3682,0	15,7	3,3
3728,6	$\varepsilon(5,14)$	—	—	—
3769	3784,9 3789,8	3769	15,9	0
3872,0	$\varepsilon(3-13)$	—	—	—
3981	3995,64 4001,56	3979	12,64	2
4076	4089,99 4096,44	4073	13,99	3
4092,0	$\varepsilon(5,15)$	—	—	—
4176,2	4188,05 4195,26	4171	11,85	5
4218	4238,69 4247,3	4220	20,69	2
4319,5	4339,02 4345,34	4321	19,52	1,5
4375,6	$\varepsilon(5,16)$	—	—	—
4424	4444,35 4451,56	4425	20,35	1
4507	$\varepsilon(4,17)$	—	—	—
4535	4554,63 4562,55	4536	19,63	1
4858	$\varepsilon(2,15)$	—	—	—
5238	$\varepsilon(5,18)$	—	—	—

Stickstoffs zu vergleichen. Die Unzulänglichkeit des Vergleichs mit den  $\varepsilon$ -Banden des festen Stickstoffs zeigt sich nicht nur in der fehlenden Übereinstimmung in den Wellenlängen, sondern auch in der inkorrekten Identifizierung von acht Banden. Eine genauere Besprechung der einzelnen

<sup>1)</sup> L. Vegard, ZS. f. Physik **75**, 30, 1932.

Fälle erscheint hier am Platze. Die Bande bei 3603 wurde identifiziert entweder mit  $\epsilon(0-10)$  oder  $\epsilon(3-12)$ .  $\epsilon(0-10)$  ist richtig, wenn wir die im Gas beobachtete Wellenlänge 3601,4 zugrunde legen.  $\epsilon(3-12)$  hingegen ist offensichtlich falsch, auch wenn die Wellenlänge des schwächeren Bandenkopfes 3600,5 beträgt, denn eine so genaue Übereinstimmung in einem einzelnen Fall und gerade bei dem schwächeren Bandenkopf ist nicht zu erwarten. 3728,6 ist wiederum mit  $\epsilon(5-14)$  identifiziert. Abgesehen davon, daß der Augenschein bei eigener Beobachtung dieser Banden im Gas durchaus gegen eine Anregung von  $v' = 5$  spricht, beträgt die Wellenlänge der  $\epsilon(5-14)$ -Bande in Vegards Tabelle 3770, es besteht also eine Differenz von 42 Å. Ein ähnliches Beispiel ist 4507, identifiziert mit  $\epsilon(4-17)$ . Die Wellenlänge von  $\epsilon(4-17)$  ist 5115,47, die von  $\epsilon(6-17)$  ist 4511,71, und vielleicht war die Identifizierung mit dieser Bande beabsichtigt. Wieder ist aber die Übereinstimmung zu gut, um richtig sein zu können. Dies zeigt sich an dem Mangel an Übereinstimmung in den Fällen, in denen die Identifizierung richtig ist. Ein anderes solches Beispiel ist die Aurorabande bei 3872, die identifiziert wird mit der  $\epsilon(3-13)$ -Bande 3873. Ganz offensichtlich ist eine derartige gute Übereinstimmung zwischen einer Aurorabande und einer Bande des festen Stickstoffs nicht möglich.

Der Leser kann die anderen Zuordnungen selbst studieren, und diejenigen Banden der Tabelle 2, für die kein Vergleich durchgeführt ist, mit Banden der Vegard-Tabelle IV vergleichen.

Zum Schluß möchten wir noch einmal darauf hinweisen, daß als Ergebnis dessen, daß Vegard und Mitarbeiter es unterlassen haben, die Wellenlängen des gasförmigen Stickstoffs für die Zuordnung ihrer Auroradaten zu benutzen, nicht nur viele der Banden falsch zugeordnet wurden, sondern daß auch das Gefühl zurückbleibt, daß sie die Aurorastrahlung mit der Strahlung des festen Stickstoffs gleichsetzen. Mit der Entwicklung des Auroraproblems nicht vertraute Leser können sogar annehmen, daß Vegard und seine Mitarbeiter an die Existenz von festem Stickstoff in der oberen Atmosphäre glauben. Die französischen Astronomen und Physiker<sup>1)</sup> haben die Anregung des Verfassers, daß die starken  $X_1$ - und  $X_2$ -Banden im Nachthimmellicht  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$ -Banden seien, sehr geschickt ausgenutzt und konnten so zahlreiche andere Strahlungserscheinungen als Glieder dieses Systems deuten. Dies zeigt den Fortschritt, den die Benutzung der Gaswellenlängen für die Identifizierung der Spektren in der

<sup>1)</sup> G. Dejean, a. a. O.



oberen Atmosphäre mit sich bringt. Es ist im Hinblick auf diese Erfolge für den Verfasser schwer einzusehen, warum Vegard und seine Mitarbeiter beharrlich seine Wellenlängenangaben übersahen und infolgedessen so zu vielen unrichtigen Interpretationen kommen. Wir möchten schließlich eine Bezeichnung für die beiden Bandensysteme vorschlagen, die dem Übergang  $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  im Stickstoffmolekül entsprechen. Da beide Systeme wichtigen Strahlungserscheinungen zugeordnet sind und weil ausreichend große und reelle Wellenlängendifferenzen zwischen ihnen vorhanden sind, wird vorgeschlagen, das von Vegard entdeckte System „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (fest)“ und das vom Verfasser entdeckte „ $A^3\Sigma \rightarrow X'\Sigma$  (gasförmig)“ zu nennen. Darüber hinaus sollte bei zukünftigen Zuordnungen von Aurorastrahlung die letztere Bezeichnung unbedingt benutzt werden.

*Los Angeles, Univ. of California, USA.*

## Die Erzeugung des Auroraspektrums im Laboratorium.

Von **Josef Kaplan** in Los Angeles.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Februar 1938.)

Im Hinblick auf die vergeblichen Bemühungen von Cario und Stille, die Versuche des Verfassers über das Auroraspektrum zu wiederholen, werden einige der letzten und besten Laboratoriumsaufnahmen dieses Spektrums wiedergegeben. Sie sollen anderen Bearbeitern dieses Gebietes als Anhalt dienen.

Es wird ferner das charakteristische Aurora-Nachleuchten beschrieben.

In einer Zuschrift vor fast genau vier Jahren<sup>1)</sup> habe ich zuerst ein Stickstoffnachleuchten beschrieben, in welchem die ersten negativen Banden des Stickstoffs vorhanden waren und in welchem die Anregung der ersten positiven Banden sich von früheren Beobachtungen im Stickstoffnachleuchten unterschied. In einer späteren Veröffentlichung wurden Spektrogramme des Nachleuchtens gebracht und die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen der  $N_2^+$ -Anregung im Nachleuchten und im Nordlicht wurde aufgezeigt. Seit jenen ersten Arbeiten über das Auroraleuchten ist viel mit Auroraröhren gearbeitet worden, besonders bei Untersuchungen über das Nachthimmellicht. Der größte Teil der Untersuchungen über das Auroraleuchten ist darauf gerichtet, die charakteristischen ersten positiven Banden zu photographieren und so einen Aufschluß über die Änderungen des Nachleuchtspektrums mit dem Druck zu gewinnen. Unglücklicherweise ist derjenige Teil des sichtbaren Nachleuchtspektrums, der am leichtesten visuell zu beobachten ist, d. h. die Banden  $\nu' = 16 - 21$  des ersten positiven Bandensystems, gleichzeitig auch der Teil, der am schwersten mit solcher Intensität und Dispersion aufzunehmen ist, daß über seine Existenz keine Zweifel mehr bestehen können. Die  $N_2^+$ -Banden andererseits sind nicht besonders leicht visuell zu beobachten, aber sehr leicht zu photographieren.

Die vorliegende Arbeit wurde angeregt durch zwei Arbeiten von Cario und Stille<sup>2)</sup> und eine neuere Veröffentlichung von Vegard und Harang<sup>3)</sup>. Cario und Stille ist es nicht gelungen, die beiden charakteristischen Merkmale des Auroranachleuchtens zu reproduzieren und Vegard und Harang haben anscheinend nicht die ganze Bedeutung meiner in den letzten vier Jahren veröffentlichten Ergebnisse erkannt.

In ihrer letzten Arbeit veröffentlichten Cario und Stille zwei Nachleuchtaufnahmen, die außer den gewöhnlich beobachteten ersten auch die zweiten positiven Banden von  $N_2$  zeigen. Dies beweist, daß sie Spektren

<sup>1)</sup> J. Kaplan, *Nature* **133**, 331, 1934. — <sup>2)</sup> G. Cario u. U. Stille, *ZS. f. Phys.* **102**, 317, 1936; **107**, 396, 1937. — <sup>3)</sup> L. Vegard u. L. Harang, *Geofys. Publ. Oslo*, XI, 15.

erhielten, die verschieden sind vom üblichen Nachleuchtspektrum, denn vor meinen Versuchen sind niemals andere  $N_2$ -Banden als die ersten positiven Banden im  $N_2$ -Nachleuchten mitgeteilt worden. Während so Cario und Stille die Reproduktion meiner  $N_2^+$ -Banden nicht gelang, haben sie deutliche Anregung der zweiten positiven Banden erhalten. Es ist bezeichnend, daß in meinen Versuchen das Auftreten der zweiten positiven Banden im Nachleuchten das erste Anzeichen einer Entwicklung des Aurorastadiums darstellt, so daß Cario und Stille also wenigstens den ersten Schritt zur Erzeugung des Auroranachleuchtens getan haben.

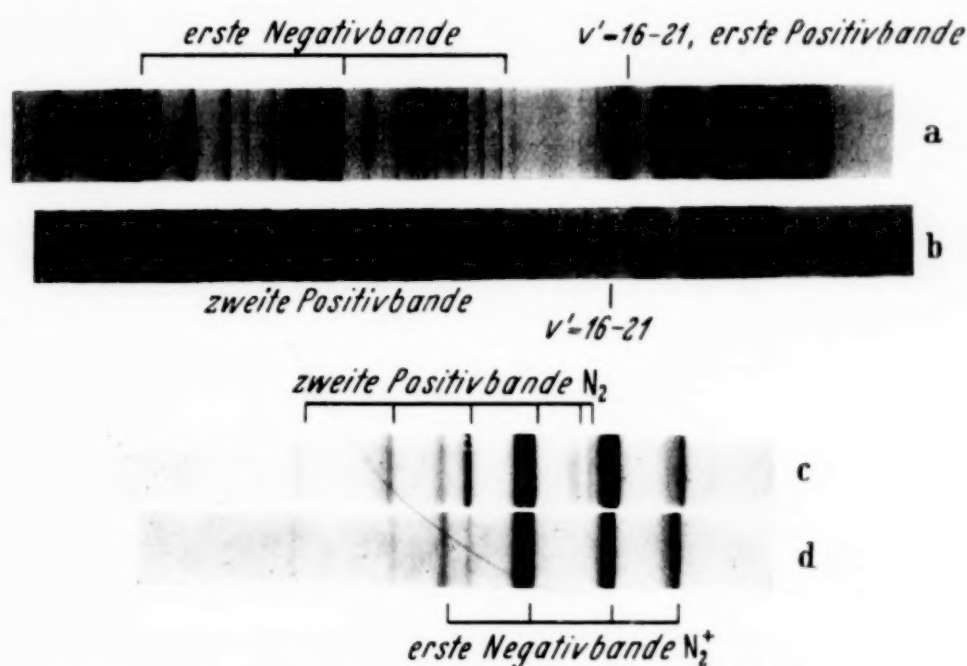


Fig. 1. a) Aurora-Nachleuchten erzeugende Entladung. b) Gewöhnliche Entladung, kein Nachleuchten. c) Nachleuchten in der besten Aurora-Röhre bei 0,1 mm Druck. d) Nachleuchten in der besten Aurora-Röhre bei niedrigstem Druck.

In der Tat waren, als ich das Auroraleuchten zuerst entdeckte, die zweiten positiven Banden das erste „differente“ Nachleuchtphänomen, das sich zeigte.

Da es Cario und Stille auch in ihrer zweiten Arbeit nicht gelungen ist, die vom Verfasser gefundenen Spektren zu reproduzieren, werden hier einige meiner letzten Nachleuchtspektren sowie ein Entladungsspektrum veröffentlicht, um anderen Autoren die Herstellung ähnlicher Röhren zu erleichtern. Die zwei Nachleuchtspektren wurden mit einem kleinen Hilger-Quarzspektrographen bei zwei verschiedenen Drucken gewonnen. Die Aufnahmen sind aus zwei Gründen bemerkenswert. Erstens trat die Ähnlichkeit zwischen diesen Spektren und dem Auroraspektrum noch deutlicher als in den ersten Versuchen hervor. Zweitens ist die Intensität der  $N_2^+$ -Bande im Vergleich zu der der zweiten positiven Bande größer, als sie jemals in

einem früher erhaltenen Nachleucht- oder Entladungsspektrum war. Das Nachleuchtspektrum ist tatsächlich ein fast reines Ionenspektrum und bei weitem das beste, das ich je erhalten habe. Die Reproduktion des  $N_2$ -Teiles des Auroraspektrums läßt jetzt nichts mehr zu wünschen übrig. Das obere Spektrogramm zeigt das Entladungsspektrum der Röhre, in der die Nachleuchterscheinungen auftraten, darunter ist das Entladungsspektrum einer Röhre wiedergegeben, die kein Aurora-Nachleuchten aufwies. Der auffallendste Unterschied ist das Vorhandensein gerade der zwei Erscheinungen, die in dem Nachleuchtspektrum so ausgeprägt sind und die Cario und Stille nicht feststellen konnten. Das Nachleuchten dieser Röhre war so stark, daß die  $N_2^+$ -Banden und die besonders linienreiche grüne Folge  $v' = 16 - 21$  mit Hilfe eines Geradsichtspektroskops leicht beobachtet werden konnten. Die Entladung in der Röhre war bläulichweiß gefärbt, das Nachleuchten ebenfalls stark blau. Dies allein wäre schon ein Beweis, daß wir es mit einer neuen Nachleuchterscheinung zu tun haben, selbst wenn die Spektrogramme nicht vorlägen.

Die ersten positiven Banden, die gewöhnlich im Lewis-Rayleigh-Leuchten auftreten, sind im Vergleich zum übrigen Spektrum so schwach, daß solche Annahmen wie die von Cario und Stille, es handele sich um die Anregung von Molekülonen durch gewöhnlichen aktiven Stickstoff, wohl nicht zu halten sind.

Da gegenwärtig eine größere Arbeit über die Behandlung von Nachleuchtröhren vorbereitet wird, möchten wir diese kurze Mitteilung mit der Versicherung schließen, daß niemand, der das starke und ziemlich lang anhaltende bläuliche Nachleuchten selbst gesehen hat, noch einen Zweifel an der Existenz und der Natur dieser Leuchterscheinungen hegen kann. Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß weitere Diskussionen und Kritiken fruchtlos sind, solange nicht auch andere Beobachter imstande sind, Nachleucht- und Entladungsspektren von solch unverkennbarem Auroracharakter wie die unserigen zu erzeugen, da sonst nicht deutlich zu machen ist, wie verschieden das Leuchten vom gewöhnlichen gelben Nachleuchten in  $N_2$  ist. Der Verfasser hofft, bald genauere Anweisungen zur Erzeugung solcher Spektren geben zu können und hofft weiterhin, daß auch von anderer Seite das Studium solcher Röhren aufgenommen werden wird. In einer späteren Arbeit sollen einige Verwendungsmöglichkeiten dieser Röhren für die Erforschung der oberen Atmosphäre aufgezeigt werden.

*Los Angeles, Univ. of California, USA.*



## Die Zustandssumme eines Dissoziationsvorganges.

Von **Karl-Heinrich Riewe**, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingegangen am 27. April 1938.)

Auf Grund eines früher von Planck gegebenen Verfahrens wird die Zustandssumme eines Moleküls in einem teilweise dissoziierten Gas berechnet.

Schon vor längerer Zeit hat M. Planck<sup>1)</sup> die Zustandssumme von teilweise ionisiertem Wasserstoff-Atomgas berechnet. Dabei ergaben sich drei Faktoren, von denen einer der thermischen Kernbewegung, der zweite den verschiedenen Quantenbahnen der gebundenen Elektronen, der dritte der thermischen Bewegung der freien Elektronen entspricht. Das damals benutzte Verfahren wollen wir jetzt zur Herleitung der Zustandssumme eines teilweise dissoziierten zweiatomigen Molekülgases verwenden. Dabei gehen wir in enger Anlehnung an die Plancksche Arbeit vor und wiederholen notwendigerweise wesentliche Teile des Gedankenganges, was aber durch die Grundsätzlichkeit des Verfahrens und die Wichtigkeit des Ergebnisses gerechtfertigt erscheint.

1. Zuerst betrachten wir *ein* zweiatomiges Molekül im Volumen  $V$ . Das eine der beiden Atome zeichnen wir dadurch vor dem anderen aus, daß wir es an irgendeinem Punkte ruhend denken. Den Energiebereich des beweglichen Atoms unterteilen wir in die beiden Gebiete

$$a) \ \varepsilon > 0,$$

$$b) \ \varepsilon < 0.$$

Die Grenze zwischen ihnen,  $\varepsilon = 0$ , entspricht dabei dem Dissoziationsniveau; d. h. das bewegliche Atom ist im Bereich a frei (dissoziiert), im Bereich b gebunden<sup>2)</sup>.

Für Bereich a lautet die Zustandssumme, bei der wir die Elektronenterme der beiden Atome zunächst außer acht lassen wollen und also nur thermische Bewegung zu berücksichtigen haben, bekanntlich

$$Z_a \cdot V = (2 \pi m k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3}. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **75**, 673, 1924. — <sup>2)</sup> Jenen Mittelbereich, den Planck in seiner Arbeit durch Abtrennen des obersten Teiles unseres Bereiches b schafft, behandeln wir nicht gesondert; seine Zustandssumme ist stets klein gegenüber der des Bereiches a, wenn die Breite des Mittelbereiches klein gegen  $kT$  ist.

Für den Bereich b, also für das Molekül, erhalten wir als Zustandssumme das Produkt aller Einzelzustandssummen für die energiereichen Freiheitsgrade des Moleküls, sofern sie voneinander unabhängig sind. Lassen wir voraussetzungsgemäß die thermische Bewegung außer acht, so haben wir

$$Z_b = \pi Z_u = Z_r \cdot Z_v \cdot Z_t \cdot Z_s \quad (2)$$

(mit  $r$  = Rotation,  $v$  = Kernschwingung,  $t$  = Elektronenterme,  $s$  = Kernspin). Die Werte der einzelnen Zustandssummen sind bekannt, jedoch für den Grundzustand als Nullpunkt der Energiezählung<sup>1)</sup>. Dabei haben wir die divergente Reihe der Elektronenterme (und ebenso jede der anderen Zustandssummen) bei einem Gliede abubrechen, dessen — negative — Energie klein gegen  $kT$  ist (vgl. Anmerkung 2, S. 753).

2. Dann betrachten wir *ein* bewegliches Atom im gleichen Volumen  $V$ , in dem sich nun aber  $M$  andere feste Atome beliebig verteilt befinden. Für das Gebiet a erhalten wir wiederum den Ausdruck (1). Schreiben wir die Zustandssumme des Bereiches b definitionsgemäß

$$\sum_u g_u e^{-\frac{\epsilon_u}{kT}}$$

so ist — wiederum unter Vernachlässigung der thermischen Bewegung — für die Energie  $\epsilon_u$  einzusetzen,

$$\epsilon_u = -F(1) - F(2) - \dots - F(i) - \dots - F(M). \quad (3)$$

Hierin ist das  $F(i)$  die Wechselwirkungsenergie des beweglichen gegenüber dem  $i$ -ten festen Atom; bei der von Planck behandelten Ionisation entspricht es der Wechselwirkung zwischen dem positiven Kern und dem negativen Elektron, also der elektrostatischen Energie. Dieser Ausdruck  $F(i)$  enthält also das Bindungsgesetz des Moleküls und auch alle anderen Formen von energiereichen Wechselbeziehungen zwischen den beiden Atomen. Dabei werden alle Glieder verschwindend klein, bis auf das eine, das dem nächsten festen Kern ( $r^3 < V/M$ ) entspricht. Die Zustandssumme ist also für einen dieser Wechselwirkungsbereiche die des „gebundenen“ Atoms gemäß (2). Durch Summieren über alle Raumgebiete des Volumens  $V$  erhalten wir  $M$  solcher Partialsummen und also

$$Z_a \cdot V + MZ_b \quad (4)$$

als Ergebnis.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. E. Schrödinger, Handb. d. Phys. Bd. X; A. Fowler, Statistische Mechanik; H. Zeise, ZS. f. Elektrochem. 1933, S. 758 u. 895; 1934, S. 662 und 884; 1935, S. 267.

3. Nunmehr bestimmen wir die Zustandssumme von  $M$  beweglichen zwischen  $M$  festen Atomen im Volumen  $V$ . Dabei ist der eine Teil der beweglichen an je ein festes gebunden, und der andere Teil frei (dissoziiert). Wenn wir den Dissoziationsgrad, also die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes der beweglichen Atome frei vorzufinden, mit  $d$  bezeichnen, so sind  $M(1-d)$  Atome gebunden und  $Md$  dissoziiert. Die gesuchte Zustandssumme ist das Produkt der beiden Zustandssummen, die je den gebundenen und den dissoziierten Atomen entsprechen. Wir berechnen diese Zustandssummen zuerst für ein bestimmtes  $d$  und summieren dann über  $d$  von 0 bis 1.

Für die  $Md$  freien Atome gewinnen wir die zugehörige Zustandssumme dadurch, daß wir eines der Atome variieren, während die anderen  $(Md-1)$ -Atome bestimmte Energiezustände einnehmen. Wir erhalten für das eine Atom denselben Wert wie oben in (1). Dies haben wir mit der Zustandssumme der übrigen Atome zu multiplizieren. Die Anwendung dieses Verfahrens auf alle freien Atome führt zu

$$\frac{(Z_a \cdot V)^{Md}}{(Md)!} \approx \left( \frac{e \cdot Z_a \cdot V}{Md} \right)^{Md} \quad (5)$$

wobei die Stirlingsche Formel in einer hier genügenden Näherung<sup>1)</sup> benutzt wurde.

Die  $M(1-d)$  gebundenen Atome können wir in

$$\frac{M!}{(M(1-d))! (Md)!}$$

verschiedenen Arten auf die festen verteilen. Durch Kombinieren jedes einzelnen Zustandes des einen gebundenen Atoms mit jedem Zustand jedes anderen erhalten wir auf obige Weise als Zustandssumme aller gebundenen Atome den Ausdruck

$$\frac{Z_b^{M(1-d)} \cdot M!}{(M(1-d))! (Md)!} \approx \frac{M^M}{(Md)^{Md}} \cdot \left( \frac{Z_b}{M(1-d)} \right)^{M(1-d)}. \quad (6)$$

Und endlich erhalten wir die Zustandssumme aller  $M$  beweglichen Atome durch Multiplizieren und Summieren (Integrieren) über  $d$  von 0 bis 1 zu

$$\sum_{d=0}^1 M^M \left( \frac{e \cdot Z_a \cdot V}{(Md)^2} \right)^{Md} \cdot \left( \frac{Z_a}{M(1-d)} \right)^{M(1-d)} \\ = \int_{d=0}^1 M \left( \left( \frac{e \cdot Z_a \cdot V}{Md^2} \right)^d \cdot \left( \frac{Z_b}{1-d} \right)^{1-d} \right)^M \cdot d(d) \approx \left( \left( \frac{e \cdot Z_a \cdot V}{Md_1^2} \right)^{d_1} \cdot \left( \frac{Z_b}{1-d_1} \right)^{1-d_1} \right)^M. \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Vgl. dazu K.-H. Riewe, ZS. f. Phys. **107**, 680, 1937.

Dabei haben wir davon Gebrauch gemacht, daß der Ausdruck unter dem Integralzeichen bei jenem Wert  $d_1$  ein stark ausgeprägtes Maximum besitzt, der sich aus der Gleichung

$$\frac{d_1^2}{1 - d_1} = \frac{e \cdot Z_a \cdot V}{M Z_b} \quad (8)$$

ergibt.

4. Nun berücksichtigen wir noch die thermische Bewegung der bisher *festen*, aber freidissoziierten Atome und der bisher *festen* Moleküle<sup>1)</sup>. Die thermische Zustandssumme eines der freien Atome ist gleich

$$Z_a \cdot V = (2\pi m k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3} \quad (9)$$

und, wenn wir nur zweiatomige, gleichkernige Moleküle der Masse  $2m$  betrachten, die eines Moleküls

$$Z'_a \cdot V = (2\pi(m_1 + m_2) k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3} = (4\pi m k T)^{3/2} \cdot \frac{V}{h^3}. \quad (10)$$

Diese Zustandssummen können wir den obigen beiden Bereichen  $a$  und  $b$  zuteilen. Und zwar gehört (10) zum Bereich  $b$  des Moleküls und (9) zum Bereich  $a$  oberhalb der Dissoziationsgrenze. Wenn wir  $M/V = N$  setzen, erhalten wir so aus (7)

$$Z = \left[ \left( \frac{e \cdot Z'_a \cdot Z_b}{N \cdot (1 - d_1)} \right)^{1 - d_1} \cdot \left( \frac{e \cdot Z_a}{N \cdot d_1} \right)^{2 d_1} \right]^M. \quad (11)$$

Berücksichtigen wir ferner noch die innere Zustandssumme der dissoziierten Atome, die nur eine Termzustandssumme

$$Z_t^* = \sum_n g_n \cdot e^{-\frac{\epsilon_n}{T}} \quad (12)$$

ist, so erhalten wir

$$Z = \left[ \left( \frac{e \cdot Z'_a \cdot Z_b}{N \cdot (1 - d_1)} \right)^{1 - d_1} \cdot \left( \frac{e \cdot Z_a \cdot Z_t^*}{N \cdot d_1} \right)^{2 d_1} \right]^M, \quad (11')$$

woraus sich durch Ziehen der  $M$ -ten Wurzel die Zustandssumme für ein Molekül eines teilweise dissoziierten Gases ergibt.

Die Zustandssumme besteht also aus vier Gliedern, von denen das erste und zweite der thermischen Bewegung und den inneren Energie-

<sup>1)</sup> Hierbei behandeln wir jetzt die Bewegung des Molekülschwerpunktes, im Gegensatz zu der Annahme des einen ruhenden Atoms. Da aber die inneren Zustandssummen der Molekülfreiheitsgrade für ruhenden Schwerpunkt berechnet sind, begehen wir durch diesen Bezugspunktwechsel keinen merkbaren Fehler. Beim freien Atom sind beide, der Atommittelpunkt und der Schwerpunkt, praktisch identisch.



zuständen des Moleküls einschließlich der Elektronenterme, das dritte und vierte der thermischen Bewegung und den („inneren“) Elektronentermen der dissoziierten Atome entsprechen. Diese letzten beiden Glieder treten dabei so oft auf, wie Dissoziationsteile des ursprünglichen Moleküls vorhanden sind. Zum Vergleich mit der Ionisation sei hier nochmals angefügt, daß dort nur drei Glieder auftreten, die der thermischen Bewegung der schweren Kerne, der thermischen Bewegung der freien, ionisierten Elektronen und den („inneren“) Termen der noch vorhandenen neutralen Atome entsprechen.

5. Zum Schluß berechnen wir noch  $Z_b$ . Dabei müssen wir jedoch beachten, daß wir alle Energiestufen vom Dissoziationsniveau  $E_d$  an negativ und positiv gerechnet haben. Dadurch wird die Berechnung insofern erschwert, als die Partialsummen in (2) bisher nur für eine solche Zählung der Energie berechnet wurden, die den Grundzustand als Ausgangsniveau nimmt. Die Einführung dieses Energienullpunktes ist jedoch sehr einfach: Die Plancksche Zustandssumme ist allgemein definiert durch

$$\sum_u g_u e^{-\frac{\epsilon_u}{kT}} = e^{\frac{E_d}{kT}} \cdot \sum_u g_u \cdot e^{-\frac{\epsilon'_u}{kT}} \quad (13)$$

wobei  $\epsilon'_u = E_d - |\epsilon_u|$  die Energie des Zustandes  $u$  vom Grundzustand aus ist, denn zwischen Grundzustand und Dissoziationsniveau herrscht die Energiedifferenz  $E_d$ . Wir haben also

$$Z_b = e^{\frac{E_d}{kT}} \cdot Z'_b = e^{\frac{E_d}{kT}} \cdot Z'_r \cdot Z'_v \cdot Z'_t \cdot Z'_s \quad (14)$$

und können nunmehr die bekannten Zustandssummen für die verschiedenen Formen der Energieaufnahme einsetzen. Analog haben wir bei  $Z_t^*$  zu verfahren.

Berlin, den 23. April 1938.

## Über den Knick der Magnetisierungskurve des Eiseneinkristalls im schwachen magnetischen Felde.

Von **Kôtarô Honda** und **Tamotsu Nishina** (Sendai, Japan).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. April 1938.)

In vorliegender Arbeit haben wir die Magnetisierungskurve des Eiseneinkristalls im schwachen magnetischen Felde für seine drei Hauptachsen mit Hilfe des astatischen Magnetometers mit hoher Empfindlichkeit gemessen. Durch diesen Versuch wurde festgestellt, daß am Anfang der Magnetisierungskurve ein magnetischer Feldbereich der reversiblen Suszeptibilität vorhanden ist. Die Erfahrungsergebnisse über den Knick der Magnetisierungskurve werden durch die Honda-Ôkubosche Theorie über ferromagnetische Substanzen erklärt.

*1. Einleitung.* Wenn man eine ferromagnetische Substanz im magnetischen Felde magnetisiert, so sieht man, daß die Magnetisierungsintensität zuerst in einem sehr kleinen Bereich des magnetischen Feldes im Verhältnis zur Größe desselben und dann rasch zunimmt, und daß sie, wenn sie ihren Inflexionspunkt erreicht hat, allmählich zum Sättigungswert gelangt. Im Falle des Eiseneinkristalls ist die Form der Magnetisierungskurve nicht einheitlich, je nachdem die Richtung der Hauptachse des Kristalls verschieden ist. Darum ist es interessant, die Beziehungen zwischen der Magnetisierungskurve im schwachen Felde und der Richtung der Hauptachse des Kristalls genau zu untersuchen. Über die Magnetisierung im starken magnetischen Felde wurden schon viele Messungen durchgeführt, aber über die im schwachen liegt noch keine genaue Untersuchung vor. Darum beschränkt sich unsere Untersuchung auf die Magnetisierungskurve im sehr schwachen magnetischen Felde. Die Größe der Magnetisierungsintensität im schwachen magnetischen Felde wird mit Hilfe des von einem<sup>1)</sup> von uns entworfenen astatischen Magnetometers mit hoher Empfindlichkeit gemessen. Um die Anisotropie der drei Hauptachsen des Kristalls im schwachen magnetischen Felde genau zu vergleichen, haben wir zylindrische Stäbe mit gleichem Durchmesser und gleicher Länge, nämlich mit gleichem Dimensionsverhältnis hergestellt. Wenn an den Stäben, deren Hauptachsen eine verschiedene Richtung haben, dieselbe Magnetisierungskurve zu verzeichnen ist, so kann daraus geschlossen werden, daß die Anisotropie des Kristalls im strengen Sinne des Wortes nicht existiert. In vorliegender Untersuchung wird insbesondere die Form der Magnetisierungskurve des Kristalls im schwachen magnetischen Felde bestimmt und darauf beruhend

<sup>1)</sup> T. Nishina, Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ. **24**, 254, 1935.

der Mechanismus der Magnetisierung des Eiseneinkristalls im schwachen magnetischen Felde diskutiert.

2. *Versuchsanordnung.* Die zu vorliegender Untersuchung verwandten Stäbe aus Eiseneinkristall sind es, die aus gespannten Eisenstangen durch Anlassen bei 880° hergestellt sind und deren Achsen fast mit den drei Hauptachsen zusammenfallen. Um die Stäbe von der Spannung auf der bearbeiteten Fläche zu befreien, wird zuerst dieselbe mit Salpetersäure abgewaschen und dann werden die Stäbe 2 Stunden lang bei 700° im höheren Vakuum angelassen. Durch diese Wärmebehandlung ändern sich jedoch die magnetischen Eigenschaften ganz und gar nicht, was ja beweist, daß keine innere Spannung im Kristall mehr besteht. Die Dimensionen und die Orientierung der drei Stäbe sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

	Richtung	Orientierung		Länge in mm	Durchmesser in mm
		$\theta$	$\varphi$		
Der 1. Stab	[100]	11°30'	80°30'	41	1,0
„ 2. „	[110]	49°36'	82°40'	41	1,0
„ 3. „	[111]	52°42'	44°50'	41	1,0

Da die Stäbe, wie die obige Tabelle zeigt, alle gleichförmig sind, ist der Entmagnetisierungsfaktor bei allen Stäben identisch. Für das Dimensionsverhältnis  $m = 41$  ist der Wert des Entmagnetisierungsfaktors  $N = 0,021$  angenommen. Zur exakten Messung der kleineren Magnetisierung im schwachen magnetischen Felde benutzen wir das astatische Magnetometer mit hoher Empfindlichkeit. In dieser Weise wird das Verhältnis zwischen der Magnetisierungsintensität  $I$  und dem magnetischen Felde  $H$  bestimmt.

3. *Versuchsergebnisse.* In Tabelle 1 bringen wir die Versuchsergebnisse der Magnetisierung an den drei Stäben und veranschaulichen sie durch Fig. 1. Hier bezeichnet  $H$  das äußere Magnetfeld.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Magnetisierungsintensität der Stäbe mit [100]-, [110]- bzw. [111]-Richtung bis auf 0,067, 0,094 bzw. 0,104 Oersted in gerader Linie und von da ab rasch zunimmt. Für jede Richtung der Hauptachse des Kristalls ist also ein Bereich der reversible Suszeptibilität im schwachen Felde vorhanden, und zwar die Neigung des geradlinigen Abschnittes der Kurve, d. h. die Anfangssuszeptibilität zeigt bei jeder Richtung der Hauptachse einen einheitlichen Wert: 4,61. In früheren Untersuchungen wurde der Bereich der reversiblen Suszeptibilität nicht mit hinreichender Genauigkeit gemessen, weil das Dimensionsverhältnis des Stabes verhältnismäßig klein und das Meß-

Tabelle 1.

[110]		[111]		[100]	
$H$ (Ørsted)	$I$ (CGS)	$H$ (Ørsted)	$I$ (CGS)	$H$ (Ørsted)	$I$ (CGS)
0,015	0,38	0,018	0,75	0,020	1,0
0,028	1,13	0,030	1,50	0,039	1,5
0,043	1,94	0,068	2,87	0,049	2,25
0,053	2,81	0,077	3,75	0,059	2,69
0,060	2,81	0,112	5,19	0,065	3,81
0,073	3,38	0,142	6,63	0,070	5,25
0,087	3,87	0,160	7,81	0,075	6,25
0,097	4,75	0,175	9,12	0,080	7,50
0,118	6,25	0,195	10,5	0,10	12,1
0,132	7,25	0,250	15,2	0,107	14,5
0,152	8,63			0,125	17,2
0,197	12,6				
0,225	14,6				
0,250	16,5				

instrument nicht empfindlich genug war. Da wurde denn bisher angenommen, daß die Magnetisierungskurve für die drei Hauptachsen des Kristalls bis

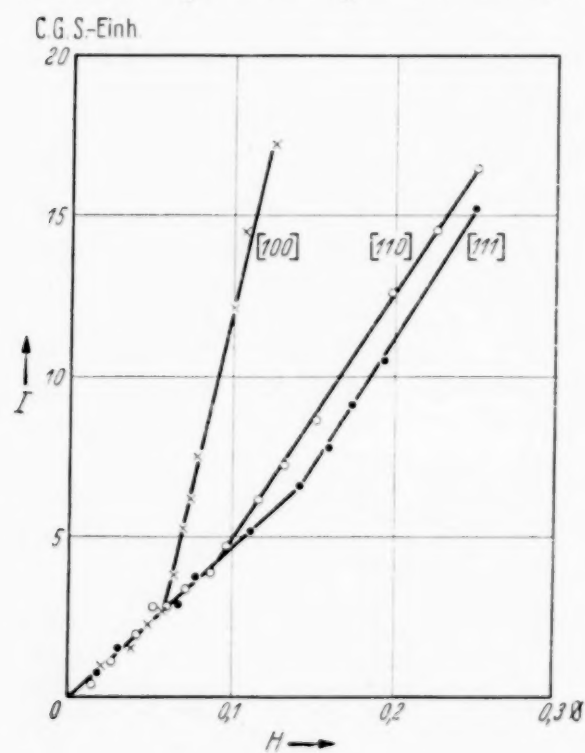


Fig. 1.

auf ungefähr 1000 CGS einheitlich sei. Aus unserer genauen Messung stellte sich aber heraus, daß das Gebiet des Feldes, wo der Kristall magnetisch isotropisch ist, unter 0,06 Ørsted ist. Am Ende des geradlinigen Teiles der Magnetisierungskurve ist ferner ein Knick bei jeder Hauptachse erkennbar.

#### 4. Besprechung der Ergebnisse.

Die Tatsache, daß die Magnetisierungskurve im schwachen magnetischen Felde unabhängig von der Richtung des Kristalls ist, wird folgendermaßen erklärt. Da zwischen der Magnetisierungsintensität  $I$  und dem sehr

schwachen Magnetfeld  $H$  für die Stäbe mit [100]-Richtung ein Proportionalitätsverhältnis  $I = K_0 H$  vorhanden ist, wo  $K_0$  die Proportionalitätskonstante oder Anfangssuszeptibilität ist, so wird die Magnetisierungsintensität für die beliebige Richtung ( $l, m, n$ ) durch

$$I = \sqrt{I_x^2 + I_y^2 + I_z^2} = K_0 H \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} = K_0 H$$



gegeben. Deshalb ist die Anfangssuszeptibilität unabhängig von der Richtung der Hauptachse des Kristalls.

Das Verhältnis der magnetischen Felder, die dem Maximumfeld der konstanten Suszeptibilität entsprechen, ist wie folgt:

$$h_{[100]} : h_{[110]} : h_{[111]} = 1 : 1,34 : 2,08.$$

Wenn für den [100]-Stab das magnetische Feld die [100]-Richtung hat, ist das magnetische Moment der Elementargruppe, die zuerst plötzlich in der Feldrichtung rotiert, nach der Honda-Ôkuboschen Theorie<sup>1)</sup> rechtwinklig zum äußeren magnetischen Felde. Der kritische Winkel zwischen der ursprünglichen Richtung der Elementargruppe und derselben im Augenblick, wo diese im Begriffe ist, plötzlich in der Feldrichtung zu rotieren, ist durch  $\Theta = \pi/8$  gegeben, und das dem kritischen Winkel entsprechende Magnetfeld ist gegeben durch

$$h_{[100]} = \frac{\sin 4\Theta}{\left(\sin \frac{\pi}{2} - \Theta\right)} = \frac{1}{0,9239}.$$

Wenn für den [110]-Stab das äußere magnetische Feld die [110]-Richtung hat, wird es in Komponentenfelder mit [100]- und [010]-Richtung zergliedert. Auch in diesem Falle rotiert zuerst die Elementargruppe, die senkrecht zur Feldrichtung steht, plötzlich in der Feldrichtung. So ist das kritische Magnetfeld dieser Elementargruppe durch  $h_{[100]} \times 2 \cos 45^\circ = h_{[100]} \times \sqrt{2}$  gegeben. An dem [111]-Stabe wird das kritische Magnetfeld auf dieselbe Weise wie im Falle des [100]-Stabes folgendermaßen gerechnet:

$$h_{[111]} = h_{[100]} \times 3 \cos 54^\circ 20'.$$

Also

$$h_{[100]} : h_{[110]} : h_{[111]} = 1 : 1,41 : 1,76$$

und die Messungswerte sind:

$$h_{[100]} : h_{[110]} : h_{[111]} = 1 : 1,34 : 2,08.$$

Sie stimmen mithin nahezu mit den theoretischen Werten überein.

Die obenerwähnte Theorie verwirklicht sich bei der Temperatur  $0^\circ$  abs., und der kritische Winkel wird mit der Temperaturerhöhung allmählich durch die thermische Schwingung des Elementarmagnets vermindert. Unter der Voraussetzung, daß der Temperatureffekt nur gering ist, nehmen wir an, die Theorie bewähre sich auch bei der normalen Temperatur.

<sup>1)</sup> K. Honda u. J. Ôkubo, Sci. Rep. **5**, 153, 1916.

## Die Relativitätskorrekturen zur Ionisationsenergie von Atomen mit zwei Elektronen.

Von H. A. S. Eriksson.

(Eingegangen am 5. Mai 1938.)

Eine allgemeine Formel für die Relativitätskorrekturen zur Ionisationsenergie von Atomen mit zwei Elektronen beliebiger Kernladung  $Z$  wird als Entwicklung nach  $1/Z$  aufgestellt. Für die kleinen  $Z$  ( $Z = 2$ , He I und  $Z = 3$ , Li II) werden besondere und genauere Rechnungen ausgeführt. Die Ergebnisse stimmen mit den experimentellen Resultaten überein.

### 1. Einleitung.

Die Ionisationsenergie von Atomen mit zwei Elektronen ist in den letzten Jahren mit sehr großer Genauigkeit von Edlén, Robinson, Tyrén<sup>1)</sup> experimentell bestimmt worden. Es ist daher aktuell geworden zu untersuchen, ob die bisherigen theoretischen Ergebnisse wesentlich verbessert werden können. Die unrelativistische Ionisationsenergie ist von Hylleraas<sup>2)</sup> und die zugehörigen Relativitätskorrekturen sind von Bethe<sup>3)</sup> mittels der von Breit<sup>4)</sup> hergeleiteten relativistischen Wellengleichung theoretisch berechnet worden. Die von Bethe berechneten Korrekturen dürfen nur als erste Näherung betrachtet werden, da er eine sehr einfache Wellenfunktion benutzt hat. Daß die so erhaltenen Resultate ganz unbefriedigend sind, geht aus dem Vergleich mit den im folgenden mittels genauerer Wellenfunktionen<sup>5)</sup> berechneten Korrekturen hervor. Für gewisse Elemente gibt die genauere Berechnung der totalen Relativitätskorrektur sogar ein dem Betheschen entgegengesetztes Vorzeichen. Weiter soll unten gezeigt werden, daß man für die genaueren Berechnungen das Breitsche Resultat nicht so gebrauchen kann, wie es Bethe in seiner Näherung angewandt hat. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Breitsche Schlußformel falsch geschrieben ist.

<sup>1)</sup> B. Edlén, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 9, No. 6; ZS. f. Phys. **100**, 621, 1936; H. A. Robinson, Phys. Rev. **51**, 14, 1937; F. Tyrén, ZS. f. Phys. **98**, 768, 1936. — <sup>2)</sup> E. Hylleraas, ebenda **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930. — <sup>3)</sup> Handb. d. Phys. XXIV/I, S. 384. — <sup>4)</sup> G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929; **36**, 383, 1930; **39**, 616, 1932. — <sup>5)</sup> Diese werden nach der Variationsmethode berechnet.

## 2. Zur Umformung der Breitschen Wellengleichung.

Die relativistische Wellengleichung eines Atoms mit zwei Elektronen wird von Breit (l. c.) aus der Quantenelektrodynamik in der folgenden Form abgeleitet:

$$\left\{ H_0 + (\underline{\alpha}^I H^I) + (\underline{\alpha}^{II} H^{II}) + (\alpha_4^I + \alpha_4^{II}) m c + \frac{e^2}{2c} \left[ \frac{(\underline{\alpha}^I \underline{\alpha}^{II})}{r_{12}} + \frac{(\underline{\alpha}^I r_{12})(\underline{\alpha}^{II} r_{12})}{r_{12}^3} \right] \right\} \psi = 0, \quad (1)$$

wo

$$H_0 = \frac{E + eV}{c} + 2mc; \quad V = \frac{Ze}{r_1} + \frac{Ze}{r_2} - \frac{e}{r_{12}};$$

$$H_k^{(a)} = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_k^{(a)}} + \frac{e}{c} A_k^{(a)}; \quad (k = 1, 2, 3; a = I, II).$$

$r_1$  und  $r_2$  sind die Abstände von den Elektronen zum Kern,  $r_{12}$  ist der Abstand der Elektronen voneinander.  $\psi$  hat 16 Komponenten  $\psi_{mn}$  ( $m, n = 1, 2, 3, 4$ ), wo sich der erste Index auf Elektron I, der zweite auf Elektron II bezieht. Für die Diracschen Matrizen  $\alpha_k$  wird im Hinblick auf die folgende Reduktion gewählt:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}; \quad (k = 1, 2, 3); \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix},$$

wo  $\sigma_k$  die Paulischen Spinmatrizen sind und  $1_2$  der zweireihige Einheitsmatrix. Wird ferner die Wellenfunktion in der Form  $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_3 & \psi_4 \end{pmatrix}$  gesetzt, ist (1) mit den folgenden Gleichungen äquivalent<sup>1)</sup>:

$$\begin{cases} (H_0 + 2mc) \psi_1 + (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) \psi_3 + (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) \psi_2 = 0, & (1:1) \\ H_0 \psi_2 + (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) \psi_4 + (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) \psi_1 = 0, & (1:2) \\ H_0 \psi_3 + (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) \psi_1 + (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) \psi_4 = 0, & (1:3) \\ (H_0 - 2mc) \psi_4 + (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) \psi_2 + (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) \psi_3 = 0. & (1:4) \end{cases}$$

Dabei ist das letzte Glied in (1), das nachträglich als Störung einzuführen ist, vernachlässigt.  $\psi_2$  und  $\psi_3$  sind von der Größenordnung  $v/c$  ( $v$  = Elektronengeschwindigkeit) und  $\psi_1$  von der Größenordnung  $(v/c)^2$  im Verhältnis zu  $\psi_4$ . Die Lösung von  $\psi_1$  aus (1:1) und Einsetzung in (1:2) und

<sup>1)</sup> G. Breit, Phys. Rev. **39**, 623, 1932.

(1:3) ergibt mit Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung kleiner als  $(v/c)^3$ :

$$\left. \begin{aligned} \psi_2 &= -H_0^{-1} \cdot (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) \psi_4 - H_0^{-2} \cdot (H_0 + 2mc)^{-1} \\ &\quad \cdot [(\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) + (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II})^2 (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I)] \psi_4, \\ \psi_3 &= -H_0^{-1} \cdot (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) \psi_4 - H_0^{-2} \cdot (H_0 + 2mc)^{-1} \\ &\quad \cdot [(\underline{H}^I \underline{\sigma}^I)^2 (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) + (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I) (\underline{H}^{II} \underline{\sigma}^{II}) (\underline{H}^I \underline{\sigma}^I)] \psi_4. \end{aligned} \right\}$$

Einsetzung von  $\psi_2$  und  $\psi_3$  in (1:4) ergibt dann mit Wiederberücksichtigung des letzten Gliedes in (1) und mit  $A = 0$ :

$$\begin{aligned} (H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4) \psi_4 &= E \psi_4, \\ H_0 &= \frac{p^{I^2}}{2m} + \frac{p^{II^2}}{2m} - eV; \\ H_1 &= -\frac{(E + eV)(p^{I^2} + p^{II^2})}{4m^2 c^2} + \frac{p^{I^2} \cdot p^{II^2}}{4m^3 c^2} - \frac{i\mu}{2mc} \\ &\quad \cdot \left\{ (\underline{E}^I \underline{p}^I) + (\underline{E}^{II} \underline{p}^{II}) \right\}; \quad \left( \mu = \frac{eh}{4\pi mc} \right); \\ H_2 &= -\frac{e^2}{2m^2 c^2} \cdot \left\{ \frac{1}{r_{12}} (\underline{p}^I \underline{p}^{II}) + \frac{1}{r_{12}^3} \sum_{i,k=1}^3 (x_i^I - x_i^{II})(x_k^I - x_k^{II}) p_i^I p_k^{II} \right\}; \\ H_3 &= \frac{\mu}{2mc} \cdot \left\{ \left( [\underline{E}^I \underline{p}^I] + \frac{2e}{r_{12}^3} [r_{12} \underline{p}^{II}], \underline{\sigma}^I \right) + \left( [\underline{E}^{II} \underline{p}^{II}] + \frac{2e}{r_{12}^3} [r_{21} \underline{p}^I], \underline{\sigma}^{II} \right) \right\}; \\ H_4 &= \mu^2 \cdot \left\{ \frac{(\underline{\sigma}^I \underline{\sigma}^{II})}{r_{12}^3} - \frac{3 \cdot (\underline{\sigma}^I r_{12}) (\underline{\sigma}^{II} r_{12})}{r_{12}^5} \right\}. \end{aligned}$$

$H_0$  ist der nichtrelativistische Hamilton-Operator,  $H_1$  die Relativitäts- (inklusive Spin-) Korrektur der Größenordnung  $(v/c)^2$ .

Diese Korrekturen sind die von Breit<sup>1)</sup> erhaltenen, bis auf  $H_1$ , mit dem Breit eine Umformung gemacht hat, die jedoch strenggenommen nicht richtig ist. Er hat  $E + eV$  in  $H_1$  durch  $\frac{p^{I^2}}{2m} + \frac{p^{II^2}}{2m}$  ersetzt und dadurch für die zwei ersten Glieder in  $H_1$  den Ausdruck  $-\frac{1}{8m^3 c^2} (p^{I^4} + p^{II^4})$  bekommen. Da aber  $E + eV$  hier nicht direkt auf die Eigenfunktion wirkt, kann man nicht so verfahren. Statt dessen kann man folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} (E + eV)(p^{I^2} + p^{II^2}) \psi_4 &= (p^{I^2} + p^{II^2})(E + eV) \psi_4 + 2e \\ &\quad \cdot \frac{h}{2\pi i} \left\{ (\underline{E}^I \underline{p}^I) + (\underline{E}^{II} \underline{p}^{II}) \right\} \psi_4 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> G. Breit, Phys. Rev. **34**, 565, 1929, Formel (48).



und also schreiben:

$$H_1 = H'_1 + H''_1,$$

wo

$$\left. \begin{aligned} H'_1 &= -\frac{1}{8m^3c^2}(p^{I4} + p^{II4}), \\ H''_1 &= +\frac{i\mu}{2mc} \cdot \left\{ (E^I p^I) + (E^{II} p^{II}) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$H'_1$  stimmt nun freilich mit Breits  $H_1$  überein,  $H''_1$  hat aber gegen  $H_4$  bei Breit (Bethe)<sup>1)</sup> umgekehrtes Vorzeichen. Dadurch, daß Bethe mit einer Wellenfunktion von der einfachen Form  $e^{-1/2(r_1 + r_2)}$  rechnet, kann er trotzdem die Breitsche Umformung für  $H_1$  gebrauchen. In den höheren Näherungen<sup>2)</sup> würde man dagegen auf diese Weise ein falsches Resultat erhalten.

### 3. Formeln für die Relativitätskorrekturen im Grundzustand.

Die Wellenfunktion des Grundzustandes hängt nur von  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_{12}$  ab. Zunächst ist nach (2):

$$\begin{aligned} H'_1 &= -\alpha^2 \iint \psi (\Delta_1 \Delta_1 + \Delta_2 \Delta_2) \psi \, d\underline{r}_1 \, d\underline{r}_2 \\ &= -2\alpha^2 \iint \psi \Delta_1 \Delta_1 \psi \, d\underline{r}_1 \, d\underline{r}_2 \quad ^3). \end{aligned}$$

Wenn man im inneren Integral eine in limes verschwindende Kugel  $S_1$  um Origo und eine Kugel  $S_2$  um den Punkt  $\underline{r}_1 = \underline{r}_2$  vom Integrationsgebiet ausschließt, erhält man nach partieller Integration:

$$\begin{aligned} \int \psi \Delta_1 \Delta_1 \psi \, d\underline{r}_1 &= \int (\Delta_1 \psi)^2 \, d\underline{r}_1 - \lim_{r_1 \rightarrow 0} \int_{S_1} \left( \psi \frac{d\Delta_1 \psi}{d r_1} - \Delta_1 \psi \frac{d\psi}{d r_1} \right) d\sigma_1 \\ &\quad - \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \int_{S_2} \left( \psi \frac{d\Delta_1 \psi}{d r_{12}} - \Delta_1 \psi \frac{d\psi}{d r_{12}} \right) d\sigma_2. \end{aligned}$$

Weil

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}}, \\ \Delta_2 &= \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{r_2 r_{12}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}, \end{aligned} \right\}$$

<sup>1)</sup> Handb. d. Phys. Bd. XXIV/I, S. 377. — <sup>2)</sup> Wo der Elektronenabstand  $r_{12}$  in der Wellenfunktion auftritt. — <sup>3)</sup> Die Einheiten für Länge und Energie sind so gewählt, daß die unrelativistische Wellengleichung:

$$(\Delta_1 + \Delta_2 + E + V) \psi = 0 \quad \text{mit} \quad V = \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}$$

wird.  $\alpha$  ist die Feinstrukturkonstante.

erkennt man, daß in den beiden Flächenintegralen der zweite Term keinen Beitrag und im ersten Term nur der Teil  $\frac{2}{r_1} \cdot \frac{\partial}{\partial r_1}$  bzw.  $\frac{2}{r_2} \cdot \frac{\partial}{\partial r_2}$  von  $\Delta_1$  einen Beitrag gibt. Somit folgt:

$$H'_1 = -2\alpha^2 \cdot \left\{ \iint (\Delta_1 \psi)^2 d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 + 4\pi \cdot \int \left[ \left( \frac{\partial \psi^2}{\partial r_1} \right)_{r_1=0} + \left( \frac{\partial \psi^2}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} \right] d\underline{r}_2 \right\}^1. \quad (3)$$

Weiter ist nach (2):

$$\begin{aligned} H''_1 &= \alpha^2 \iint \psi [(\text{grad}_1 V, \text{grad}_1 \psi) + (\text{grad}_2 V, \text{grad}_2 \psi)] d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \\ &= \alpha^2 \cdot \iint (\text{grad}_1 V, \text{grad}_1 \psi^2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \end{aligned}$$

Ganz analog wie bei  $H'_1$  erhält man, wenn man beachtet, daß  $\Delta_1 V \equiv 0$ :

$$\begin{aligned} \int (\text{grad}_1 V, \text{grad}_1 \psi^2) d\underline{r}_1 &= - \lim_{r_1 \rightarrow 0} \int_{S_1} \psi^2 \frac{\partial V}{\partial r_1} d\sigma_1 - \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \int_{S_2} \psi^2 \cdot \frac{\partial V}{\partial r_{12}} d\sigma_2 \\ &= 4\pi \cdot [Z(\psi^2)_{r_1=0} - (\psi^2)_{r_{12}=0}]^2 \end{aligned}$$

und somit

$$H''_1 = \alpha^2 \cdot 4\pi \cdot \int [Z \cdot (\psi^2)_{r_1=0} - (\psi^2)_{r_{12}=0}] d\underline{r}_2. \quad (4)$$

Für  $H_2$  hat man:

$$\begin{aligned} H_2 &= 2\alpha^2 \cdot \iint \psi \left[ \frac{1}{r_{12}} (\text{grad}_1, \text{grad}_2 \psi) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_{12}^3} \cdot \sum_{i,k=0}^3 (x_i^I - x_i^{II})(x_k^I - x_k^{II}) \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^I \partial x_k^{II}} \right] d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \end{aligned}$$

Als Integrationsvariablen wählen wir  $r_1, r_2, r_{12}$  samt drei Winkel  $\vartheta, \varphi, \alpha$ , die folgende Bedeutung haben:  $\vartheta, \varphi$  sind die polaren Winkel einer Geraden durch den Anfangspunkt parallel zur Vereinigungsgeraden  $\underline{r}_{21}$  zwischen den Elektronen;  $\alpha$  ist der Winkel zwischen der Ebene, die durch die genannte Gerade und die  $z$ -Achse gelegt wird und der Ebene durch den Kern und die Elektronen. Die Transformationsformeln sind:

$$\begin{cases} x_1^I = r_1 (\cos r_1 \sin \vartheta \cos \varphi - \sin r_1 \cos \vartheta \cos \varphi \cos \alpha - \sin r_1 \sin \varphi \sin \alpha), \\ x_2^I = r_1 (\cos r_1 \sin \vartheta \sin \varphi - \sin r_1 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \alpha + \sin r_1 \cos \varphi \sin \alpha), \\ x_3^I = r_1 (\cos r_1 \cos \vartheta + \sin r_1 \sin \vartheta \cos \alpha), \\ x_1^{II} = x_1^I - r_{12} \sin \vartheta \cos \varphi, \\ x_2^{II} = x_2^I - r_{12} \sin \vartheta \sin \varphi, \\ x_3^{II} = x_3^I - r_{12} \cos \vartheta. \end{cases}$$

<sup>1)</sup> Es ist dabei die (etwas unsichere) Annahme gemacht, daß  $\psi$  regulär ist. Jedenfalls ist die mittels der Variationsmethode erhaltene Wellenfunktion regulär. — <sup>2)</sup> Daß es berechtigt ist, die *partiellen* Derivationen von  $V$  zu nehmen, findet man leicht.

$r_1$  ist ein Hilfswinkel, definiert durch:  $\cos r_1 = \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{2 r_1 r_{12}}$ ; Integrationsgrenzen und Integrationselement sind:

$$0 \leq r_1 \leq \infty; \quad 0 \leq r_2 \leq \infty; \quad |r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2;$$

$$0 \leq \vartheta \leq \pi; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \quad 0 \leq \alpha \leq 2\pi;$$

$$d r_1 d r_2 = d x_1^I d x_2^I d x_3^I d x_1^{II} d x_2^{II} d x_3^{II}$$

$$= r_1 r_2 r_{12} \sin \vartheta d r_1 d r_2 d r_{12} d \vartheta d \varphi d \alpha.$$

Ausführung der Integration über die Winkel ergibt:

$$H_2 = 2 \alpha^2 \cdot 8 \pi^2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} \psi \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} \right.$$

$$\cdot \frac{1}{4} \left[ \frac{(r_1^2 - r_2^2)^2}{r_{12}^3} + 2(r_1^2 + r_2^2) - 3r_{12}^2 \right] - \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} \cdot \left( r_2 \cdot \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_{12}} + r_2 r_{12} \right)$$

$$- \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2 \partial r_{12}} \cdot \left( r_1 \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_{12}} + r_1 r_{12} \right) - 2 \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{12}^2} \cdot r_1 r_2$$

$$\left. - 2 \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \cdot \frac{r_1 r_2}{r_{12}} \right\} d r_{12} d r_2 d r_1. \quad (5)$$

Die beiden Korrekturen  $H_3$  und  $H_4$  verschwinden in der ersten Näherung für den Grundzustand (und allgemein für Parazustände), wie man sich leicht überzeugt, wenn man  $H_3 \psi_4$  und  $H_4 \psi_4$  mit der dem Pauli-Prinzip genügenden Funktion  $\psi_4 = \psi(r_1 r_2) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  ausrechnet.

#### 4. Unrelativistische Energiewerte und Wellenfunktionen für den Grundzustand.

Um zuerst zu prüfen, wie genau die Extrapolationsformel von Hylleraas<sup>1)</sup> den unrelativistischen Energiewert des Grundzustandes der Atome mit zwei Elektronen und Kernladung  $Z > 2$  ergibt, habe ich mit der von Hylleraas angegebenen Methode die Rechnung für Li II durchgeführt. Diese, über die in einem späteren Aufsatz berichtet werden soll, ergab eine äußerst kleine Abweichung von der Hylleraasschen Formel<sup>2)</sup>. Das Ergebnis — mit der von der Kernbewegung verursachten sogenannten elementaren Massenkorrektur<sup>3)</sup> mitgerechnet — ist der ersten Kolumne der Tabelle 2 eingeführt. Für  $Z > 3$  ist Hylleraas Formel gebraucht worden — doch von Robinson (l. c.) etwas modifiziert infolge meines genauen Wertes für  $Z = 3$ .

<sup>1)</sup> E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **65**, 209, 1930. — <sup>2)</sup> Dissoziationsenergie gemäß der Formel:  $610054 \text{ cm}^{-1}$ , gemäß meiner Rechnung:  $610058 \text{ cm}^{-1}$ . —

<sup>3)</sup> Diese wird gelegentlich in der Rydberg-Konstante miteingerechnet.

a) *Wellenfunktionen für He I und Li II.* Die Einheiten sind hier so gewählt, daß die Schrödinger-Gleichung wird:

$$\left( \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{E}{4} + \frac{Z}{2r_1} + \frac{Z}{2r_2} - \frac{1}{2r_{12}} \right) \psi(r_1 r_2 r_{12}) = 0.$$

Neue Variablen

$$\left. \begin{aligned} s &= k \cdot (r_1 + r_2), \\ t &= k \cdot (-r_1 + r_2), \\ u &= k \cdot r_{12} \end{aligned} \right\}$$

sind von Hylleraas eingeführt und für  $\psi$  eine Entwicklung

$$\psi = \sum_{nlm} c_{nlm} \cdot e^{-\frac{s}{2}} \cdot s^n t^{2l} u^m; \quad (n, l, m, = 0, 1, 2, \dots)$$

angesetzt. Die Konstante  $k$  wird so gewählt, daß der tiefstmögliche Energiewert erreicht wird. Mit drei Gliedern in der Entwicklung von  $\psi$  ist der günstigste Wert von  $k$  für He I 0,91, für Li II 1,415. Diese Werte sind im folgenden — auch für höhere Näherungen von  $\psi$  — gebraucht.

Gefunden ist: Für He I<sup>1)</sup>:

$$\psi = e^{-1/2(r_1 + r_2)} \cdot [c_1 + c_2 r_{12} + c_3 (r_1 - r_2)^2] \quad (6)$$

mit

$$c_1 = 0,173976, \quad c_2 = 0,014162, \quad c_3 = 0,001711.$$

Für Li II:

$$\psi = e^{-1/2(r_1 + r_2)} \cdot [c_1 + c_2 r_{12} + c_3 (r_1 - r_2)^2 + c_4 r_{12}^2]; \quad (7)$$

mit

$$c_1 = 0,196797, \quad c_2 = 0,0115459, \quad c_3 = 0,0010028, \quad c_4 = -0,0002023^2).$$

Die Normierung ist durch die Gleichung:

$$2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} r_1 r_2 r_{12} \psi^2 dr_{12} = 1$$

bestimmt.

b) *Wellenfunktionen für beliebige Z.* Die Methode ist die folgende, von Hylleraas (l.c.) zur Herleitung seiner Energieformel gebrauchte, doch mit einigen Abänderungen bezüglich der Art der Normierung.

<sup>1)</sup> E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929. — <sup>2)</sup> Die Relativitätskorrekturen wurden zuerst für Li II berechnet. Da sich das Glied in  $u^2 = r_{12}^2$  und ebenso eines in  $s = r_1 + r_2$  dabei als sehr belanglos erwies, begnügte ich mich bei He I mit den genannten drei Gliedern.



Wir nehmen an, daß die Eigenwertgleichung  $H\psi - E\psi = 0$  mit der Normierungsbedingung:  $\int \psi^2 = 1$ <sup>1)</sup> durch  $\psi = \psi_0$ ,  $E = E_0$  befriedigt ist und suchen die entsprechende Lösung der gestörten Gleichung:

$$(H + \lambda H_1) \psi - E \psi = 0,$$

wo  $\lambda$  eine kleine Zahl ist. Mit einem Potenzreihenansatz in  $\lambda$  für  $\psi$  und  $E$  schreiben wir die gestörte Gleichung:

$$(H + \lambda H_1) (\psi_0 + \lambda \varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \dots) - (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots) (\psi_0 + \lambda \varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \dots) = 0,$$

wo also  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, E_1, E_2, \dots$  zu bestimmen sind.

Die Normierungsgleichung ist:

$$\int (\psi_0 + \lambda \varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \dots)^2 = 1.$$

In unserem speziellen Problem betrachtet man die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen, die proportional  $\frac{1}{Zr_{12}}$  ist<sup>2)</sup> als Störung, so daß also  $\lambda$  gleich  $1/Z$  ist. Durch Entwicklung und Nullsetzen der verschiedenen Potenzen von  $\lambda$  erhält man zur Bestimmung von  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, E_1, E_2, \dots$  das folgende System von Differentialgleichungen:

$$\begin{cases} (H - E_0) \psi_0 = 0, & (8:1) \\ (H - E_0) \varphi_1 = (E_1 - H_1) \psi_0, & (8:2) \\ (H - E_0) \varphi_2 = (E_1 - H_1) \varphi_1 + E_2 \psi_0, & (8:3) \\ (H - E_0) \varphi_3 = (E_1 - H_1) \varphi_2 + E_2 \varphi_1 + E_3 \psi_0, & (8:4) \\ \dots & \dots \end{cases}$$

mit den Normierungsbedingungen:

$$\begin{cases} \int \psi_0^2 = 1, & (9:1) \\ \int \psi_0 \varphi_1 = 0, & (9:2) \\ \int \varphi_1^2 + 2 \cdot \int \psi_0 \varphi_2 = 0, & (9:3) \\ \int \psi_0 \varphi_3 + \int \varphi_1 \varphi_2 = 0, & (9:4) \\ \dots & \dots \end{cases}$$

<sup>1)</sup> Hier und im folgenden soll das Integral über den ganzen Raum der unabhängigen Variablen erstreckt werden. — <sup>2)</sup> Das Auftreten von  $Z$  im Nenner ist durch eine lineare Transformation  $x_1^1 \rightarrow x_1^1 \cdot Z \dots$  usw. in der Schrödinger-Gleichung erreicht worden.

Die Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  werden nach irgendeinem vollständigen Funktionensystem entwickelt und in den Gleichungen eingesetzt. Durch Multiplikation mit den respektiven Funktionen im gewählten Funktionensystem und Integration über den ganzen Raum wird aus jeder Differentialgleichung ein homogenes, lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten. Wird mit Hylleraas nach dem Funktionensystem

$$X_{nlm} = e^{-\frac{s}{2}} \cdot s^n t^{2l} u^m$$

entwickelt, wo  $X_{000} = e^{-\frac{s}{2}}$  proportional unserem obigen  $\psi_0$  ist, so erkennt man, daß der erste Entwicklungskoeffizient  $c_{000}^{(i)}$  der respektiven  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) zufolge (8:1) nicht bestimmt werden kann. Dieser ergibt sich statt dessen aus den Normierungsgleichungen, nachdem die übrigen Koeffizienten aus (8) bestimmt sind<sup>1)</sup>. Die Rechnung, bis zu  $\frac{1}{Z^4} \cdot \varphi_4$  getrieben und mit fünf geeigneten Gliedern in der Entwicklung jedes  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), ergibt:

$$\psi = \frac{1}{4} \cdot e^{-\frac{s}{2}} \cdot (c_1 + c_2 \cdot u + c_3 \cdot t^2 + c_4 \cdot u^2 + c_5 \cdot s)^2 \quad (10)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= 1 - \frac{1}{Z} \cdot 1,158\,897 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,205\,244 + \frac{1}{Z^3} \cdot 0,215\,728 - \frac{1}{Z^4} \cdot 0,025\,951, \\ c_2 &= \frac{1}{Z} \cdot 0,163\,093 - \frac{1}{Z^2} \cdot 0,173\,381 - \frac{1}{Z^3} \cdot 0,032\,222 + \frac{1}{Z^4} \cdot 0,040\,882, \\ c_3 &= + \frac{1}{Z} \cdot 0,009\,686 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,004\,901 - \frac{1}{Z^3} \cdot 0,001\,710 - \frac{1}{Z^4} \cdot 0,002\,296, \\ c_4 &= - \frac{1}{Z} \cdot 0,005\,111 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,018\,149 + \frac{1}{Z^3} \cdot 0,002\,742 - \frac{1}{Z^4} \cdot 0,004\,781, \\ c_5 &= \frac{1}{Z} \cdot 0,084\,988 - \frac{1}{Z^2} \cdot 0,004\,886 - \frac{1}{Z^3} \cdot 0,027\,035 - \frac{1}{Z^4} \cdot 0,001\,102. \end{aligned} \right\}$$

Im folgenden ist auch die weniger genaue Funktion

$$\psi = \frac{1}{4} \cdot e^{-\frac{s}{2}} \cdot (c_1 + c_2 \cdot u + c_3 \cdot t^2 + c_4 \cdot s) \quad (11)$$

<sup>1)</sup> Bei Hylleraas sind die Gleichungen (9) nicht in Betracht gekommen, denn er setzt  $c_{000}^{(i)}$  gleich Null. Mit seiner Methode muß man nachher zur ganzen Wellenfunktion einen Normierungsfaktor hinzufügen. Es scheint mir aber natürlicher, die  $\varphi_i$  nach einem *vollständigen* Funktionensystem zu entwickeln. — <sup>2)</sup> Das Glied in  $s$  ist hier mitgenommen worden, weil keine Konstante  $k$  vorkommt.

mit

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= 1 - \frac{1}{Z} \cdot 1,05938 - \frac{1}{Z^2} \cdot 0,17419, \\ c_2 &= \frac{1}{Z} \cdot 0,12201 - \frac{1}{Z^2} \cdot 0,02257, \\ c_3 &= \frac{1}{Z} \cdot 0,00927 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,00700, \\ c_4 &= \frac{1}{Z} \cdot 0,07999 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,01757 \end{aligned} \right\}$$

benutzt worden.

### 5. Massenkorrekturen.

Die sogenannte elementare Massenkorrektur, die durch Anwendung der Rydberg-Konstante  $R_Z = R_\infty \cdot \left(1 - \frac{m}{M}\right)$ , wo  $m$  und  $M$  Elektronenmasse bzw. Kernmasse bedeuten, berücksichtigt wird, ist, wie bereits erwähnt, in der unrelativistischen Energie in die erste Kolumne der Tabelle 2 eingerechnet. Die Kernbewegung verursacht auch eine kleine sogenannte Massenspaltungs-korrektur<sup>1)</sup>, die sich in der dritten Kolumne der Tabelle 2 findet. Sie ist für He I von Bethe<sup>1)</sup> und für die übrigen Elemente von Robinson (l. c.) berechnet.

### 6. Numerische Berechnung der Relativitätskorrekturen.

a) Für He I und Li II. Die Wellenfunktionen (6) und (7) in den Formeln (3) bis (5) eingesetzt, ergeben die in der Tabelle 1, Kolumne (3) sich findenden Relativitätskorrekturen für He I und Li II<sup>2)</sup>. In den Kolumnen (1) und (2) stehen die von Bethe mittels der sogenannten Hartree'schen Wellenfunktion bzw. der besten Wellenfunktion in der ersten Näherung  $\psi = e^{-(Z-5/16)(r_1+r_2)}$  berechneten Korrekturen.

<sup>1)</sup> Handb. d. Phys. Bd. XXIV/I, S. 371—375.

<sup>2)</sup> Um eine eventuelle Kontrolle zu erleichtern, wird mitgeteilt:

$$H'_1 = -64 \alpha^2 \cdot k^4 (6 \cdot c_1^2 + 61,24 \cdot c_2^2 + 3168 \cdot c_3^2 + 1696 \cdot c_4^2 + 19,25 \cdot 2 c_1 c_2 + 132 \cdot 2 c_1 c_3 + 96 \cdot 2 c_1 c_4 + 599 \cdot 2 c_2 c_3 + 328,3 \cdot 2 c_2 c_4 + 3456 \cdot 2 c_3 c_4) \cdot R h;$$

$$H''_1 = 256 \alpha^2 \cdot k^3 Z \left[ \left(1 - \frac{1}{8Z}\right) \cdot c_1^2 + 12 c_2^2 + 360 \cdot c_3^2 + 360 \cdot c_4^2 + 3 \cdot 2 c_1 c_2 + 12 \cdot 2 c_1 c_3 + 12 \cdot 2 c_1 c_4 + 60 \cdot 2 c_2 c_3 + 60 \cdot 2 c_2 c_4 + 360 \cdot 2 c_3 c_4 \right] R h;$$

$$H_2 = -64 \alpha^2 \cdot k^3 \left( -\frac{4}{3} \cdot 2 c_1 c_2 + \frac{85}{15} \cdot 2 c_2 c_3 \right) R h.$$

(Hier ist nur eine Wellenfunktion mit drei Gliedern gebraucht.)

b) Für beliebige  $Z$ . Die Wellenfunktion (10) in (3) und (4) eingesetzt, ergibt:

$$H_1 = H'_1 + H''_1 = Z^4 \left[ c_1^2 \cdot \left( 0,5 - \frac{0,25}{Z} \right) + c_2^2 \cdot \left( 21 - \frac{3}{Z} \right) + c_3^2 \cdot 8,69 - c_4^2 \cdot 72 + c_5^2 \cdot 296 + 2 c_1 c_2 \cdot \left( 3 - \frac{0,75}{Z} \right) + 2 c_1 c_3 \cdot 1,1875 - 2 c_1 c_4 \cdot 9 + 2 c_1 c_5 \cdot 0 + 2 c_2 c_3 \cdot 11,3125 - 2 c_2 c_4 \cdot 36 + 2 c_2 c_5 \cdot 36 - 2 c_3 c_4 \cdot 29,75 + 2 c_3 c_5 \cdot 37,925 - 2 c_4 c_5 \cdot 144 \right] \cdot \alpha^2 R,$$

oder nach Einführung der Koeffizienten:

$$H_1 = Z^4 \cdot \left( 0,5 - \frac{1}{Z} \cdot 0,68597 + \frac{1}{Z^2} \cdot 0,42561 - \frac{1}{Z^3} \cdot 0,30862 + \frac{1}{Z^4} \cdot 0,11463 \right) \cdot \alpha^2 R. \quad (12)$$

Die Wellenfunktion (11) in (5) eingesetzt ergibt:

$$H_2 = -\frac{1}{2} \cdot Z^3 \cdot \left( -\frac{4}{3} \cdot 2 c_1 c_2 + \frac{88}{15} \cdot 2 c_2 c_3 - \frac{4}{3} \cdot 2 c_2 c_4 \right) = Z^2 \cdot \left( 0,163 - \frac{1}{Z} 0,198 \right) \cdot \alpha^2 R. \quad (13)$$

Die mittels (12) und (13) ausgerechneten Korrekturen finden sich in der Spalte (4) der Tabelle 1.

Tabelle 1. Relativitätskorrekturen.

	He I				Li II		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)
$H_1$	-0,7	2,3	4,22	3,75	18,8	25,91	25,02
$H_2$	0	0	0,15	0,25	0	0,90	0,87
$H_1 + H_2$	-0,7	2,3	4,37	4,00	18,8	26,81	25,89
$H_{\text{Ion}}$	-4,0	-4,0	-4,00	-4,00	-20,3	-20,25	-20,25
Zus. ( $\alpha^2 R$ )	-4,7	-1,7	0,37	$\pm 0$	-1,5	6,56	5,64
Zus. ( $\text{cm}^{-1}$ )	-27	-10	+2	$\pm 0$	-8	+38	+33

	Be III		B IV	C V	N VI	O VII
	(2)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
$H_1$	73,6	89,8	236	513	984	1722
$H_2$	0	1,8	3	5	7	9
$H_1 + H_2$	73,6	91,6	239	518	991	1731
$H_{\text{Ion}}$	-64,0	-64,0	-156	-324	-600	-1024
Zus. ( $\alpha^2 R$ )	9,6	27,6	83	194	391	707
Zus. ( $\text{cm}^{-1}$ )	+56	+160	+480	+1130	+2280	+4110 <sup>1)</sup>

(1) Hartrees. (2) Bethes Wellenfunktion in erster Näherung. (3) Genaue Berechnung. (4) Berechnung nach den Formeln (12), (13).

<sup>1)</sup> Mittels Bethes Wellenfunktion ergibt sich hier: + 3220  $\text{cm}^{-1}$ .



### 7. Zusammenstellung der numerischen Resultate und Vergleich mit dem Experiment.

Ein Vergleich zwischen den Kolumnen (3) und (4) für He I und Li II zeigt, daß die allgemeine Formel (12) für  $H_1$  einen etwas zu kleinen Wert ergibt. Der Fehler ist für He I etwa 11%, für Li II 3%. Es ist also anzunehmen, daß die Formel (12) — und ebenso (13) — für die schwereren Elemente sehr gut verwendbar ist.

Tabelle 2. Vergleich mit dem Experiment.

Element	Unrelativistische Diss.- Energ. (cm <sup>-1</sup> )	Relativitäts- korrek- tionen	Mass. pol. korr.	Theo- retische Diss.- Energ.	Experimentelle Diss.-Energie	Gemessen von
He I	198322	+ 2	- 5	198319	198305 ± 15	Paschen
Li II	610058	+ 38	- 4	610092	610079 ± 25	Edlén (l. c.)
Be III	1241151	+ 160	- 3	1241308	1241225 ± 100	Edlén, Robinson (l. c.)
B IV	2091672	+ 480	- 1	2092151	2091960 ± 300	Edlén, Robinson
C V	3161629	+ 1130	0	3162759	3162450 ± 600	Edlén, Tyrén (l. c.)
N VI	4451055	+ 2280	+ 1	4453336	4453700 ± 1500	Edlén, Tyrén
O VII	5959945	+ 4110	+ 2	5964057	5964200 ± 2500	Edlén, Tyrén

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, liegt für alle Elemente, mit Ausnahme von N VI und O VII, der theoretische Wert etwas höher als der experimentelle Wert. Eine Abweichung in dieser Richtung kann durch die Anwendung der Variationsmethode für die Berechnung der unrelativistischen Energie nicht erklärt werden. Eine gewisse Unsicherheit bei der Berechnung der Korrekturen liegt in der Anwendung einer Wellenfunktion, die man mittels der Variationsmethode erhalten hat und die also nicht sicher die Wellengleichung befriedigt.

Für die sehr wertvollen Anregungen und Ratschläge, mit denen mich Herr Prof. I. Waller unterstützt hat, möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

*Uppsala*, Institut für Mechanik und theoretische Physik, im April 1938.

## Autorenregister.

- Ardenne, Manfred von. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. S. 553.
- Bär, Werner s. Güntherschulze, A.
- Bapat, R. N. s. Thosar, B. V.
- Bergmann, L. und Fues, E. Über gleichzeitige Raman-Beugung an mehreren Ultraschallwellen. S. 1.
- Betz, Hans s. Güntherschulze, A.
- Bose, J. K. und Khastgir, S. R. Oszillographische Untersuchung der unipolaren Leitfähigkeit von Carborund. S. 80.
- Braunbek, Werner. Ein quadratischer Elastizitätseffekt an vulkanisiertem Kautschuk. S. 510.
- Buhl, Otto. Über Wirkungsquerschnitte bei Stößen zweiter Art im angeregten Hg-Dampf nebst einem Beitrag über die Hyperfeinstruktur der Hg-Resonanzlinie 2537 Å. S. 180.
- Budó, A. und Kovács, I. Über die Singulett-Triplettstörungen in Bandenspektren. S. 393.
- Chakravorti, S. K. Das Eigenwertproblem eines zweiatomigen Moleküls und die Berechnung der Dissoziationsenergie. S. 25.
- Clay, J. Die Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung und durch Gammastrahlung. S. 477.
- Eriksson, H. A. S. Die Relativitätskorrekturen zur Ionisationsenergie von Atomen mit zwei Elektronen. S. 762.
- Ernst, E. und Koczás, J. Über die Osmose. S. 625.
- Fues, E. Zur dynamischen Theorie der Raumgitterbeugung. I. S. 14.
- Zur dynamischen Theorie der Raumgitterbeugung. II. S. 236.
- s. Bergmann, L.
- Gebauer, R. Über das Verhalten der Frequenz und Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten bei plötzlichen Änderungen der Feldbedingungen. S. 85.
- Gerö, L. Rotationsanalyse des  $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ -CO-Bandensystems. S. 204.
- Rotationsanalyse des  $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ -CO-Bandensystems. S. 210.
- Rotationsanalyse von  $a'^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ -Banden des CO. S. 216.
- Glaser, Walter. Die kurze Magnetlinse von kleinstem Öffnungsfehler. S. 700.
- Gockel, H. und Schuler, M. Über eine neue Schuler-Uhr mit Selbstantrieb und die Gangleistungen zweier Schuler-Pendel von Mai bis September 1937. S. 433.
- Görlich, P. Messungen an zusammengesetzten Photokathoden. S. 374.
- Gollnow, H. s. Schüler, H.
- Güntherschulze, A. und Bär, Werner. Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung. III. Krümmungen und Knicke in den  $\gamma$ -Kurven und ihre Bedeutung. S. 121.
- und Betz, Hans. Die Gesetzmäßigkeiten der Anodenglimmhaut und ihre Beziehung zu den Gesetzmäßigkeiten der geschichteten positiven Säule in Wasserstoff und Stickstoff. S. 293.
- Hahn, Otto s. Meitner, Lise.
- Harteck, P., Knauer, F. und Schaeffer, W. Untersuchungen an künstlich radioaktivem Arsen. S. 153.
- Heinze, W. Über den Zusammenhang des Kontaktpotentials und der Austrittsarbeit. S. 459.

- Hoesch, Karl Hein. Messung der elastischen Konstanten von durchsichtigen isotropen Festkörpern nach einer neuen Methode. S. 606.
- Honda, Kôtarô und Nishina, Tamotsu. Über den Knick der Magnetisierungskurve des Eiseneinkristalls im schwachen magnetischen Felde. S. 758.
- Jevins, A. s. Straumanis, M.
- Jüttner, Ferencz. Begriffliche Grundlagen und Begriffsbezeichnungen der Quantentheorie. S. 139.
- Kaplan, Josef. Die Identifizierung der Aurorastrahlung. S. 744.
- Die Erzeugung des Auroraspektrums im Laboratorium. S. 750.
- Khastgir, S. R. s. Bose, J. K.
- Kiessig, H. Die Röntgenlinien der M-Reihe von 48 Cadmium bis 48 Cer. S. 671.
- Knauer, F. s. Harteck, P.
- Koczkás, J. s. Ernst, E.
- Korsching, H. Quadrupolmoment von  $^{83}_{36}\text{Kr}$ ,  $^{131}_{54}\text{Xe}$  und mechanisches Moment von  $^{82}_{36}\text{Kr}$ . S. 349.
- Kovács, I. Über die Triplett-Triplettstörungen in Bandenspektren. S. 387.
- s. Budó, A.
- Kruse, M. Nachweis der negativen Dispersion an elektrisch angeregtem Helium. S. 312.
- Kujumzelis, Th. G. Über die Schwingungen und die Struktur der  $\text{XO}_3$ -Ionen. S. 586.
- Kurzke, H. und Rottgardt, J. Das Kontaktpotential zwischen flüssigem und festem Zinn im Schmelzpunkt. S. 341.
- Lindholm, Einar. Die Linienbreite der HCN-Banden. S. 223.
- Lochte-Holtgreven, W. Bemerkung zu der Arbeit von E. Olsson: „Die Prädissoziation des Schwefels.“ S. 147.
- Über die Stark-Effekte von Multiplettlinien. S. 358.
- Lörinczi, Katalin. Über die  $g$ -Faktoren der Edelgasterme der  $d$ -Elektronen enthaltenden Konfigurationen. S. 175.
- Lompe, A. Beitrag zur Erklärung der Wirkungsweise von Hohlkathoden. S. 310.
- Maercks, O. Ultraschallwellen als optischer Verschluss. 598.
- Neuartige Fluorometer. S. 685.
- Mahanti, P. C. und Sen Gupta, A. K. Das Bandenspektrum von Zinnmonoxyd. II. S. 39.
- Meitner, Lise, Strassmann, Fritz und Hahn, Otto. Künstliche Umwandlungsprozesse bei Bestrahlung des Thoriums mit Neutronen; Auftreten isomerer Reihen durch Abspaltung von  $\alpha$ -Strahlen. S. 538.
- Möglich, Friedrich. Über das Leitfähigkeitsgesetz bei Halbleitern. S. 503.
- Mukherji, P. C. Untersuchung des diffusen Fluoreszenzspektrums von Ionen seltener Erden in Lösung und im Kristall. S. 573.
- Murakawa, K. Über die Spektren J II, J I und Cl II. S. 162.
- Nishina, Tamotsu s. Honda, Kôtarô.
- Olsson, E. Erwiderung auf vorstehende Bemerkung. S. 149.
- Opęchowski, W. Zur Theorie der verbotenen Quecksilberlinie 2655,8 Å ( $6^3P_0 - 6^1S_0$ ). S. 485.
- Purcaru, Ilie. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Aurel Ionescu zu meinem Aufsatz: Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung. S. 431.
- Rathgeber, Henri D. Magnetische Energiebestimmung der Teilchen der kosmischen Ultrastrahlung. S. 273.
- Regener, Victor H. Neue Messungen der vertikalen Verteilung des Ozons in der Atmosphäre. S. 642.
- Riewe, Karl-Heinrich. Die Zustandssumme eines Dissoziationsvorganges. S. 753.
- Rösseler, G. Entgegnung zu einer Bemerkung von F. Horst Müller zu der Arbeit von G. Rösseler, Köln: „Über eine Präzisionsmeßanordnung zur Bestimmung der Molekularpolarisation nichtdissoziierender Flüssigkeiten.“ S. 150.

- Rottgardt, J. s. Kurzke, H.
- Ryde, Nils. Über die Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten der Wasserstofflinien. I. Eine von der Feldstärke abhängige Intensitätsdissymmetrie im Quereffekt. S. 108.
- Schaeffer, W. s. Harteck, P.
- Schoenberg, E. Über den Brechungsexponenten des interstellaren Raumes. S. 127.
- Schüler, H. und Gollnow, H. Berichtigung zu der Arbeit: Über die Verteilung der Rotationszustände bei einem Elementarprozeß der Molekülbildung (keine Boltzmann-Verteilung) und die Änderung der relativen Übergangswahrscheinlichkeit. S. 432.
- Schuler, M. s. Gockel, H.
- Schulz, Rudolf Willi. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Gasgemisches  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  und die elektrischen Momente von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ . S. 517.
- Schweickert, Hans. Messungen an Selenphotoelementen. S. 413.
- Sen Gupta, A. K. s. Mahanti, P. C.
- Siedentopf, H. F. W. Mikroskopische Beobachtungen an Strichgittern mit periodischen Teilungsfehlern. III. S. 260.
- Sommermeyer, K. Quantenvorgänge bei der biologischen Strahlenwirkung. S. 332.
- Stille, U. Zur Frage der Bildung und Anregung von Molekülionen im aktiven Stickstoff. S. 491.
- Strassmann, Fritz s. Meitner, Lise.
- Straumanis, M. und Ievins, A. (Unter Mitarbeit von K. Karlsons.) Die Drehkristallmethode als Präzisionsverfahren und deren Vergleich mit der Pulvermethode. S. 728.
- Thosar, B. V. und Bapat, R. N. Raman-Spektren von organischen Silikaten. S. 472.
- Twarowska, B. Über das Absorptionsspektrum des Fluorens in verschiedenen Aggregatzuständen. S. 403.
- Tyrén, Folke. Absolute Wellenlängenbestimmung der  $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  Linie nach der Konkavgittermethode. S. 722.
- Voglis, G. M. Über die dielektrischen Nachwirkungserscheinungen in festen Nichtleitern. S. 52.



**Reinstes Dioxan** (garantiert 99,6%, aldehydfrei, Schmelzpunkt: 11,60°, DK 2,23, hergestellt nach einem patentrechtlich geschützten Verfahren) — **Eich- und Normalsubstanz** für die Messung von **Dielektrizitätskonstanten** und **dielektrischen Verlusten** (vgl. W. Hackel, Ann. d. Phys. 29, 67, 1937) liefert in allgemein anerkannter Güte das **DIELKOMETER-Laboratorium, Haardt & Co. A.-G., Berlin-Südende**, Mariendorfer Str. 29, Ruf 79 6666

*Soeben erschien:*

# Rechnerische Verfahren zur harmonischen Analyse und Synthese mit Schablonen für eine Rechnung mit 12, 24, 36 oder 72 Ordinaten

Von

**Dr.-Ing. Albrecht Hußmann**

München

Mit 24 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln

4 Zahlentafeln sowie 10 Berechnungstafeln. 28 Seiten. 1938. RM 9.60

Bei vielen Aufgaben der Mathematik, Physik und der Technik ergibt sich die Notwendigkeit, eine graphisch oder in Tabellenform gegebene Kurve in eine Fourier-Reihe, also in Sinuswellen zu zerlegen. Diese „Harmonische Analyse“ kann mit Hilfsgeräten oder durch rechnerische Näherungsverfahren durchgeführt werden. Bisher veröffentlichte Schemaverfahren zur Vereinfachung solcher Rechnungen sind für viele Aufgaben nicht genau genug. Bei einer Einteilung des zu analysierenden Intervalls in 24 Teile liefern diese Verfahren Beiwerte für höchstens 11 Harmonische, wobei die letzten Harmonischen nur sehr ungenau wiedergegeben werden. In dem vorliegenden Buch werden Schablonen auf der Grundlage des Runge'schen Verfahrens für vier verschiedene Unterteilungen des Intervalls in 12, 24, 36 oder 72 Teile angegeben. Die mit den Schablonen für 72 Teile erreichbare Genauigkeit dürfte für alle praktischen Fälle ausreichen. Die Handhabung der Schablonen, die in gleicher Weise für die Analyse und Synthese benutzt werden können, ist so vereinfacht worden, daß die Rechnung einschließlich einer Kontrollrechnung an Hand einer leicht verständlichen Gebrauchsanweisung von Hilfskräften durchgeführt werden kann. In dem Buch sind die mathematischen Grundlagen der harmonischen Analyse und die für die Entwicklung der Schablonen notwendigen Ableitungen besprochen. Die Schemaverfahren liefern nur Näherungswerte, wobei der Grad der Annäherung dieser Werte an die wahren Fourier-Werte abhängt von der Kurvenform, der Ordnungszahl der betreffenden Harmonischen und der Zahl der Unterteilungen des Intervalls. Diese Zusammenhänge sind in Gleichungen dargestellt, nach denen die zu erwartenden Fehler abgeschätzt werden können. In vielen Fällen interessiert nicht das gesamte Spektrum der Funktion, sondern nur die Größe einer oder weniger Harmonischen. Hierfür ist ein Verfahren angegeben, nach dem man die Größe einer Harmonischen als einfache Summe bestimmter Ordinaten unter Vermeidung von Multiplikationen in sehr einfacher Weise bestimmen kann. Eine Reihe von Zahlenbeispielen erläutert die Handhabung der Schablonen und die Fehlerbetrachtungen.

**Inhaltsverzeichnis:** Einführung. — **Allgemeine Grundlagen.** Analyse: Grundgleichungen. Beispiele von formelmäßig durchzuführenden Analysen. Näherungsgleichungen. Synthese: Grundgleichungen. Näherungsgleichungen. — **Schemaverfahren nach Runge.** Analyse: Entwicklung des Rechenschemas. Beschreibung der Rechenschablonen. Synthese: Entwicklung des Rechenschemas. Beschreibung der Rechenschablonen. — **Kontrollrechnungen für die Schemaverfahren.** Analyse. Synthese. — **Fehler der Schemaverfahren.** Analyse. Synthese. — **Einfaches Verfahren zur unabhängigen Berechnung einer einzelnen Harmonischen ohne Anwendung von Multiplikationen.** Beschreibung des Verfahrens. — Genauigkeit und Verschärfung des Verfahrens. — **Durchführung eines Zahlenbeispiels.** Analyse. Synthese. — **Gebrauchsanweisung für die Benutzung der im Anhang enthaltenen Schablonen.** Verzeichnis der Tafeln für die Schemaverfahren. Zeitbedarf für die verschiedenen Rechnungen. Rechnungsgang für die Analyse. Rechnungsgang für die Synthese. — **Schrifttum.** — **Anhang:** 10 Tafeln für die Schemaverfahren mit 12, 24, 36 oder 72 Ordinaten.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN